

À mon Père

À ma mère

À mes sœurs

À toi, mon cher époux

Remerciement

Monsieur Ahmed JOUAITI, Directeur du Laboratoire de Développement Durable et Chef de département de chimie et environnement à la FST de Beni Mellal, je tiens à vous remercier infiniment pour avoir encadré mon travail de thèse durant toutes ces années. Malgré toutes les difficultés rencontrées dans les manipulations, les mises au point et les analyses, vous avez tenu votre promesse de ne pas me laisser tomber. Très humblement, je vous remercie pour vos encouragements répétés, pour votre gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordée durant les moments de doute.

*Ma profonde gratitude s'adresse à mon co-encadrant, Professeur **Latifa LAALLAM**, pour sa générosité, son aide moral et sa richesse scientifique qui ne connaissent pas de limites. Elle m'a permis de clarifier mes pensées parfois embrouillées et d'orienter mes recherches durant toutes les années de préparation de thèse.*

Table des matières

Table des matières.....	3
Table des Figures	7
Résumé.....	12
Abstract	13
Introduction Générale	14
Chapitre I: Grandeurs et Modèles Thermodynamique.....	17
1. Introduction.....	17
2. Propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques	17
2.1. Solution électrolytique.....	18
2.2. Etat de référence et conditions standard	18
2.3. Energie de Gibbs.....	19
2.4. Potentiel chimique	19
2.5. L'activité de l'eau	20
2.6. Coefficient osmotique.....	21
2.7. Coefficient d'activité	22
2.8. Volume d'une solution aqueuse.....	22
2.9. Masse volumique	23
2.10. Critère de l'équilibre.....	24
3. Modèles thermodynamiques	24
3.1. Théorie de Debye-Hückel.....	25
3.2. Extension du modèle de Debye-Hückel	27
3.3. Modèle de Pitzer	28
3.4. Modèle NRTL électrolytique.....	33
3.5. Modèle de Wilson électrolytique.....	34
4. Conclusion	34
Chapitre II: Etude Théorique des Diagrammes de Phases.....	36
1. Introduction.....	36
2. Diagrammes d'équilibre binaires.....	37

2.1.	Règle des phases de Gibbs en systèmes binaires.....	37
2.2.	Mode de représentation des systèmes binaires	37
2.3.	Diagrammes présentant une miscibilité totale	38
2.4.	Diagrammes présentant un palier péritectique	39
2.5.	Diagrammes présentant un palier eutectique	40
2.6.	Diagrammes présentant des phases intermédiaires.....	41
2.7.	Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.....	42
3.	Diagrammes d'équilibre ternaires.....	43
3.1.	Règle de phases en systèmes ternaires.....	43
3.2.	Mode de représentation spatiale des systèmes ternaires	45
3.3.	Méthode d'étude des systèmes ternaires.....	46
3.4.	Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale	49
3.5.	Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée	50
4.	Conclusion	54
Chapitre III: Détermination des paramètres d'interactions de PITZER		55
1.	Introduction.....	55
2.	Modèle de PITZER	55
3.	Méthode de Simplex de Nelder-Mead	57
3.1.	Définitions et historique	57
3.2.	Objectif	58
3.3.	Descriptif de la méthode	58
3.4.	Avantages et Inconvénients	59
3.5.	Fonction à deux dimensions	60
3.6.	Fonction à n dimensions	65
4.	Algorithme	65
4.1.	Principe de fonctionnement de l'algorithme.....	69
4.1.1.	Vecteurs d'initialisation	69
4.1.2.	Fonction objective.....	69

4.2.	Discussion.....	70
5.	Conclusion	72
Chapitre IV: élaboration du diagramme quaternaire (Zn(SO ₄)-Cu(SO ₄)-Ni(SO ₄)-H ₂ O).....		73
1.	Introduction.....	73
2.	Produits utilisés.....	73
2.1.	Sulfates de cuivre.....	74
2.2.	Sulfates de Zinc	75
2.3.	Sulfates de Nickel	76
3.	Elaboration des isothermes à T=25°C	77
3.1.	Système Zn(SO ₄)-Cu(SO ₄)-H ₂ O.....	78
3.1.1.	Données expérimentales	78
3.1.2.	Courbe isothermique	79
3.1.3.	Représentation de Janecke.....	80
3.2.	Système Zn(SO ₄)-Ni(SO ₄)-H ₂ O	80
3.2.1.	Données expérimentales	80
3.2.2.	Courbe isothermique	81
3.2.3.	Représentation de Janecke.....	83
3.3.	Système Cu(SO ₄)-Ni(SO ₄)-H ₂ O	83
3.3.1.	Données expérimentales	83
3.3.2.	Courbe isothermique	84
3.3.3.	Représentation de Janecke.....	85
4.	Exploitation de l'algorithme de Simplex dans la confirmation des résultats expérimentaux 86	
5.	Identification des phases	88
5.1.	Conductimétrie	88
5.1.1.	Principe de la méthode	88
5.1.2.	Outils et conduite d'une manipulation	88
5.2.	Méthode des ensembles et restes	90

5.3.	Dosage gravimétrique	92
5.4.	Analyse thermogravimétrique.....	93
5.5.	Analyse chimique : ICP	96
5.6.	Spectrophotométrie.....	99
6.	Coupes isoplétiques	101
6.1.	Coupe isopléthique 1 : $\text{ZnCu}_{1,37}(\text{SO}_4)_{2,37}\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	102
6.2.	Coupe isopléthique 2 : $\text{Zn}(\text{Ni})_{4,34}(\text{SO}_4)_{5,34}\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	103
6.3.	Le tracé du diagramme quaternaire	105
7.	Le tracé du diagramme quaternaire avec projection sur le plan	107
8.	Conclusion	107
	Conclusion générale.....	108
	Références.....	109

Table des Figures

Figure 1 : le phénomène d'osmose	21
Figure 2 : Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.....	38
Figure 3:Diagramme de phases binaire péritectique.	40
Figure 4: Diagramme de phases binaire eutectique.....	41
Figure 5: Diagramme de phases cuivre-zinc	42
Figure 6: Diagramme binaire (Bi-Zn) avec miscibilité partielle en phase liquide.....	43
Figure 7: Coupe isotherme dans un domaine biphasé.....	44
Figure 8: Domaine triphasé dans un système ternaire.....	44
Figure 9: Equilibres invariants à quatre phases dans un système ternaire	45
Figure 10: Mode de représentation des diagrammes ternaires.....	45
Figure 11: Représentation des systèmes ternaires dans un triangle	46
Figure 12: Section isotherme du diagramme polythermique	46
Figure 13: Détermination de composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires. ...	47
Figure 14: Méthode de détermination de la composition d'un point M : méthode des parallèles issus de M.....	48
Figure 15: Tracé d'une coupe isoplèthe dans un triangle de Gibbs.	49
Figure 16: Diagramme de phase ternaire présentant une miscibilité totale.	50
Figure 17:Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type.....	50
Figure 18: Coupes isothermes du diagramme de la figure 17	51
Figure 19: Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée de deuxième type.....	51
Figure 20:Coupe isotherme ($T_2 < T < T_1$) (a), et coupe isoplèthe (b) du diagramme de la figure 19.....	52
Figure 21: Diagramme ternaire eutectique.....	52
Figure 22: Coupe isoplèthe du diagramme de la figure 21.	53
Figure 23: Diagramme ternaire péritectique du premier type.	53

Figure 24: Projection des équilibres invariants.	54
Figure 25: Diagramme ternaire péritectique de deuxième type.	54
Figure 26: l'ensemble des opérations du simplexe de Nelder-Mead pour une fonction à 2 paramètres	60
Figure 27: Le triangle BGW, le barycentre M et le point réfléchi R.	61
Figure 28: le triangle BGW, le point R et le point d'expansion E	62
Figure 29: les points de contraction C1 et C2.	62
Figure 30: Le rétrécissement du triangle Autour de B (shrink).	63
Figure 31: la séquence des triangles qui converge vers la solution (7 itérations).....	65
Figure 32: l'organigramme de l'algorithme utilisé.....	68
Figure 33 : plot of masse fraction Li_2SO_4 against MgSO_4 , calculated using the Nelder Mead Simplex.....	70
Figure 34: courbe de dégradation thermique de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75
Figure 35: coupe isothermique avec phases existante pour $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	79
Figure 36: Représentation de jaineke pour le système $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	80
Figure 37: coupe isothermique avec phases existante pour $\text{NiSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	82
Figure 38: Représentation de jaineke pour le système $\text{NiSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	83
Figure 39: coupe isothermique avec phases existante pour $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	84
Figure 40: Représentation de jaineke pour le système $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	85
Figure 41: l'isotherme théoriquement élaboré	87
Figure 42: montage de la conductimétrie	89
Figure 43: courbe qualitative de la conductivité en fonction du volume ajouté et son interprétation sur la coupe isotherme	89
Figure 44: convergence des mélanges vers un solide.....	90
Figure 45: composition contenant plusieurs solides	91
Figure 46: convergence vers un point invariant	91
Figure 47: schéma descriptif de la méthode conductimétrique.....	92

Figure 48: schéma descriptif de l'analyse thermogravimétrique	94
Figure 49: l'analyse thermogravimétrique d'un mélange contenant $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	95
Figure 50: l'analyse thermogravimétrique d'un mélange contenant $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	95
Figure 51: Spectromètre de masse	97
Figure 52: Schéma illustratif du principe de fonctionnement d'un Spectrophotomètre	99
Figure 53 : Tracé de l'absorbance en fonction des concentrations des ions de cuivre.....	101
Figure 54: Illustration de la projection du diagramme quaternaire sur le plan	101
Figure 55: représentation de jannecke de la coupe isoplethique $\text{Zn}(\text{Cu})_{1.37}(\text{SO}_4)_{2.37}\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	103
Figure 56: représentation de jannecke de la coupe isoplethique $\text{Zn}(\text{Ni})_{4.34}(\text{SO}_4)_{5.34}\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	105
Figure 57: représentation jannecke de l'isotherme du système quaternaire ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$) à 25°C	106
Figure 58: représentation jannecke de l'isotherme du système quaternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec projection à 25°C	107

Liste des Tableaux

Tableau 1: Valeurs associées à $b=1.2$	31
Tableau 2 :Situations des diagrammes des divers domaines d'un alliage ternaire.	Error!
Bookmark not defined.	
Tableau 3:les valeurs de la fonction objective sur les sommets des triangles pour chaque itération.	64
Tableau 4: Paramètres ternaires de PITZER calculées et de bibliographie pour $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	71
Tableau 5:Paramètres ternaires de PITZER calculées en comparaison avec la bibliographie de $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	71
Tableau 6:: comparaison des constantes d'équilibre calculé et celle de la bibliographie	71
Tableau 7: limites de solubilités en fonction de la température pour CuSO_4	74
Tableau 8: la masse molaire en fonction du degrés d'hydratation pour ZnSO_4	75
Tableau 9:limites de solubilités en fonction de la température pour ZnSO_4	76
Tableau 10: limites de solubilités pour le système ternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{- H}_2\text{O}$	78
Tableau 11: point invariant pour le système ternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	79
Tableau 12: limites de solubilités pour le système ternaire $\text{NiSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{- H}_2\text{O}$	80
Tableau 13: point invariant pour le système ternaire $\text{NiSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	81
Tableau 14: limites de solubilités pour le système ternaire $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4\text{- H}_2\text{O}$	83
Tableau 15: point invariant pour le système ternaire $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	84
Tableau 16: les paramètres de PITZER calculés et de pour bibliographie ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4$)	86
Tableau 17: Paramètres ternaires de PITZER calculés	86
Tableau 18 : limites de solubilité expérimentales en comparaison avec celle théoriques	87
Tableau 19: l'absorbance en fonction de la concentration des ions de cuivre	100
Tableau 20: Limites de solubilité pour la coupe isothermique $\text{Zn}(\text{Cu})_{1.37}(\text{SO}_4)_{2.37}\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	102
Tableau 21: coordonnées des points A, B, C et I1 de la coupe isopléthique	103

Tableau 22: Limites de solubilité pour la coupe isothermique Zn(Ni) _{4.34} (SO ₄) _{5.37} ·NiSO ₄ ·H ₂ O	104
Tableau 23: coordonnées des points D, E, F et I2 de la coupe isopléthique	105
Tableau 24: coordonnées du point invariant Q	107

Résumé

Le besoin des dispositifs optoélectroniques à faible coût et hautes performances avait conduit au développement de couches minces d'oxydes conducteurs transparents aux propriétés optiques et électriques améliorées. Par conséquent, les matériaux électriques sont actuellement au cœur du développement scientifique et technologique et leurs utilisations sont étendues dans les domaines d'innovation les plus novateurs, tels que l'énergie électrique, l'informatique, les énergies renouvelables, l'hydrométallurgie, la géochimie et l'océanographie. Le premier facteur impliqué dans le développement de films minces d'oxyde conducteur est la température. Absolument, la matière change d'état physique selon cette dernière, ce qui rend le développement de diagrammes très utile pour ce domaine, car elle favorise l'explication des changements de propriétés mécaniques et thermodynamiques des métaux en fonction de la température. Suite à une étude bibliographique des différents modèles thermodynamiques permettant de calculer l'énergie de Gibbs d'excès, le modèle de Pitzer a été sélectionné pour décrire les propriétés d'excès d'un système contenant c cations, a anions et n espèces neutres. En effet, on a élaboré un algorithme dont l'objectif principal est de pouvoir déterminer les paramètres d'interaction de PITZER dans un système ternaire de solution électrolytique, tout en se basant sur l'ensemble des équations de calcul des différentes grandeurs thermodynamiques (coefficient osmotique, l'activité, constante d'équilibre, etc...). On a fait recours au simplex de Nelder Mead qui se présume la méthode d'optimisation la plus adéquate vis-à-vis la problématique étudiée. Le programme qui a été développé sous MATLAB, s'est avéré efficace, avec un temps d'exécution minimal qui ne dépasse pas la fraction de seconde. Comme on a pu l'utiliser pour confirmer les travaux expérimentaux effectués. En réalité, d'un point de vue pratique, notre travail théorique a été accompagné par un travail expérimental qui se manifeste dans l'établissement d'un diagramme de Phase à $T=25^{\circ}\text{C}$, pour le système quaternaire ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$), tout en faisant appel à la méthode conductimétrie dont le but est de tracer la coupe isothermique illustrant les limites de solubilité pour les trois systèmes ternaires abordés ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ __ $\text{CuSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ __ $\text{ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$). D'autre part plusieurs techniques d'analyse ont été investies dans l'identification des phases présentes, ce qui nous a permis de compléter le diagramme de phase quaternaire, y compris des coupes isoplétiques.

Mots clés : Pitzer, Diagramme de phase, Energie de Gibbs, Sels métalliques, Conductivité, Simplex.

Abstract

The need for the optoelectronic device with a low cost and high performance had driven to the development of thin films of transparent conductive oxides with improved optical and electrical properties. Therefore, electrical materials are currently at the heart of scientific and technological development and their uses are expanded across the most innovative fields of innovation. Such as electrical energy, computing, renewable energy, hydrometallurgy, geochemistry and oceanography. The first factor involved in the development of thin films of conductive oxide is the temperature. Absolutely, matter changes its physical state according to this one, which makes diagrams development very useful for this domain because, it promotes the explanation of mechanical and thermodynamic properties changes of metals depending on temperature. Following a literature review of the different thermodynamic models for calculating excess Gibbs energy, the Pitzer model was selected to describe the excess properties of a system containing cations, anions and n neutral species. Indeed, we developed an algorithm whose main objective is to be able to determine the Pitzer interaction parameters in a ternary system of electrolytic solution, while being based on a set of calculation equations of the different thermodynamic properties (osmotic coefficient, activity, equilibrium constant, etc....). The Nelder Mead simplex was used as the most appropriate optimization method for the problem under study. The program that has been developed under MATLAB has proven effective, with a minimal run time that does not exceed the fraction of a second. As it could be used to confirm the experimental work done. In fact, from a practical point of view, our theoretical work has been accompanied by experimental work which is manifested in the establishment of a phase diagram at $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, for the quaternary system ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$), while using the conductimetry method whose purpose is to trace the isothermal section illustrating the solubility limits for the three ternary systems discussed ($\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$). On the other hand several analysis techniques were invested in the identification of the present phases, which enabled us to complete the quaternary phase diagram, including isoelectric cuts.

Key-words: Pitzer, Phase diagram, Gibbs energy, metallic salts, Conductivity, Simplex.

Introduction Générale

Le décollage de la navette spatiale exige une énergie voisine de 2000 kJ, dont l'un sixième provient de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène dans les moteurs principaux, alors que le reste vient du carburant solide des moteurs de fusées (perchlorate d'ammonium). Cette énergie équivaut à la consommation d'électricité d'une ville d'un million de personnes durant plus ou moins d'une journée. En réalité, notre vie quotidienne dépend de diverses sources d'énergie (soleil, charbon, pétrole, gaz naturel, hydroélectricité, centrales nucléaires, piles électrochimiques, etc.), que l'on s'efforce de mieux contrôler pour les rendre plus sécuritaires et plus respectueuses de l'environnement. En effet, le stockage d'énergie thermique à haute température ($>120^{\circ}\text{C}$) offre un potentiel d'économie d'énergie (réduction de la consommation d'énergie primaire, efficacité énergétique accrue) et d'amélioration de la rentabilité économique significative. Par exemple, des études réalisées dans les années 2000 aux USA et au Royaume Uni [1] sur l'utilisation du stockage d'énergie comme moyen de récupérer des rejets thermiques dans l'industrie, signalent un potentiel d'économie de 108 MJ/an et $3,9 \times 10^7$ MJ/an, respectivement, dans les principales branches industrielles de ces deux pays. Le stockage de la chaleur dans les sels minéraux s'est avéré sans doute un des moyens les mieux adaptés à la modulation d'une source énergétique périodique permettant de disposer en sortie d'une puissance thermique constante [2]. Toutefois, le domaine requiert des études thermodynamiques approfondies.

La thermochimie en particulier se considère comme étant le palier entre la chimie et la thermodynamique, effectivement, elle repose uniformément et considérablement sur ces deux disciplines, qui font des piliers fondamentaux de la science à travers le monde et tous les temps. Cette interface disciplinaire, en faisant intervenir un grand nombre de grandeurs et lois physique, étudie l'ensemble des phénomènes thermiques dans les milieux réactionnels. Tout en utilisant les principes de la thermodynamique pour le calcul et l'évaluation de toute sorte d'énergie (enthalpie, entropie, énergie de Gibbs, etc...). Une des branches les plus pratiques en thermochimie, et qui fait également appel à toutes les lois de la thermochimie, est l'élaboration de diagramme de phase, ce dernier est une représentation graphique généralement en deux ou trois dimensions, représentant les champs de l'état physique d'un système binaire, ternaire ou quaternaire. Le diagramme de phase est un outil thermodynamique, permettant après son analyse de décrire profondément le comportement du système étudié en fonction des paramètres température et/ou pression.

Les sels métalliques forment une famille de composés très solubles dans l'eau et leurs solutions liquides ou solides, sont utilisées comme précurseurs de céramiques vitreuses ou cristallisés. C'est le cas notamment de l'oxyde de zinc auquel sont ajoutés de nombreux éléments d'addition en fonction des propriétés recherchées (Cu, Al, Co, Ni, Cr...) [4-14].

Il s'agit de catalyseur de stabilité dans les solides CuO-ZnO/Al₂O₃ utilisés dans la réaction eau-gaz à basse température [15,17], dans la CO-oxydation par O₂ [18], dans la synthèse du méthanol [19] et celle de diméthyle d'éther à partir de méthanol [20]. La principale fonction de ces matériaux appelés stabilisateur de catalyseur est de prévenir ou d'inhiber l'interaction métal-support [21].

L'un des principaux objectifs lors de la production d'oxydes mixtes multi-métalliques utilisés en catalyse est d'atteindre une activité élevée et une grande durabilité. Ces matériaux peuvent être obtenus par décomposition thermique de sulfates métalliques conduisant à des solides à structure spinelle (Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄, NiAl₂O₄, CuAl₂O₄ ...) [22,24]. La bonne connaissance des équilibres entre phases est un outil efficace qui intervient dans plusieurs applications physicochimiques, effectivement il permet d'une part non seulement d'optimiser l'élaboration des oxydes mixtes à partir des sels des métaux, mais aussi, de trouver d'autres applications comme l'extraction de sels à partir des minerais [25], la purification des sels [26], la catalyse de certaines réactions d'oxydoréduction [26-29].

Théoriquement parlant, la modélisation et la thermodynamique sont devenues deux branches conjuguées, en effet ce travail est aussi concerné par un aspect théorique que l'aspect expérimental. En effet, La modélisation des systèmes électrolytiques, est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux. Elle nous permet également de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception de n'importe quel étude ou procédé industriel. Cependant on trouve tout un ensemble de modèles qui permet de décrire les propriétés des solutions électrolytiques, à savoir l'activité de l'eau, l'activité des solutés et le coefficient osmotique des solutions. Chacun possède ses propres spécificités et les apports réguliers au cours du temps des différents auteurs permettent de prendre en compte de plus en plus d'interactions et de décrire des solutions de plus en plus complexes. Il n'existe pas véritablement de limites en termes de concentration des électrolytes.

Dans le présent travail le modèle n'a pas été arbitrairement choisit, après toute une recherche bibliographique approfondie, il s'est avéré que le modèle de Pitzer est le mieux adapté

aux études des électrolytes, d'une part c'est un modèle qui représente le mieux les données expérimentaux [30], d'autre part la disponibilité d'une base de données accessible regroupant des paramètres d'interaction pour un grand nombre de systèmes, en fait le modèle idéale pour notre application, il présente également l'avantage d'avoir été développé depuis plus longtemps et donc d'avoir été utilisé de manière plus importante dans de nombreux cas d'application, que ce soit pour des systèmes électrolytiques naturels ou pour des systèmes industriels [31].

Le premier chapitre est consacré à une introduction générale de l'ensemble des grandeurs thermodynamique qui seront mis en jeu dans le présent mémoire, une présentation brève des différents modèles thermodynamiques selon leur chronologie sera également entamée. L'étude théorique des diagrammes des phases sera généralement présentée dans le deuxième chapitre, avec des illustrations graphiques pour chaque type des diagrammes.

Dans le 3eme chapitre on a introduit notre algorithme élaboré en se basant sur le modèle de Pitzer tout en passant à travers le Simplex de Nelder Mead, ce modèle, dont l'objectif à présent, est d'établir les paramètres d'interaction binaires et ternaire pour un système à base des sels métalliques, est exploité également dans la confirmation des isothermes expérimentalement élaborés.

Le diagramme de phase du système quaternaire ($\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{-Cu}(\text{SO}_4)\text{-Ni}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$) a été l'investissement entamé dans le 4^{ème} chapitre, cette étude expérimental à 25 ° C, qui est passée par l'élaboration des isothermes ternaires des systèmes impliqués, ainsi que les coupes isoplèthiques nécessaires, nous a permis de voir un ensemble de techniques pratiques d'analyse de type thermique et d'autres chimique afin de pouvoir tracer le diagramme quaternaire global d'une manière à la fois quantitative et qualitative.

Chapitre I: Grandeurs et Modèles

Thermodynamique

1. Introduction

L'objectif principal du travail présent se déroule sur les solutions électrolytiques aqueuses, toute une étude sera menée plus précisément sur les interactions entre les composants dans un électrolyte, en effet, ce chapitre traitera dans un premier temps toutes grandeurs thermodynamiques caractérisant une solution aqueuse, en décrivant explicitement ce qu'elles représentent ainsi que la façon dont elles sont obtenues, dans la deuxième partie on va introduire une étude bibliographique sur les modèles thermodynamiques permettant de calculer l'énergie de Gibbs d'un système électrolytique tout en passant par une série de calcul des différentes grandeurs, ces modèles seront par la suite comparés selon les données bibliographiques afin d'en tirer celui qui permet le calcul optimal des propriétés de la solution électrolytique.

2. Propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques

Les grandeurs thermodynamiques Y (V , U , H , S , G etc.) des électrolytes peuvent être décrites à travers les fonctions d'état, cela veut dire des grandeurs extensives proportionnelles à la quantité de matière, à la quelle correspond la variation élémentaire suivante :

$$Y(P, T, n) = n \cdot Y(P, T, 1 \text{ mol}) \quad (\text{I-1})$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{i \neq j}} dn_i \quad (\text{I-2})$$

Une grandeur pareil peut être écrite en fonction de la pression P , la température T ainsi que la quantité de matière de chaque composant n_i , avec $i=1, 2, 3 \dots k$, sachant que k est le nombre des composants dans la solution. La fonction extensive Y vérifie le théorème d'Euler [32] ;

$$Y = \sum_i n_i \cdot \bar{Y}_i \quad (\text{I-3})$$

Avec \bar{Y}_i est la grandeur molaire partielle relative à Y pour l'espèce i ;

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{i \neq j}} \quad (\text{I-4})$$

2.1. Solution électrolytique

Une solution électrolytique aqueuse est une solution complexe qui se compose d'une part d'un solvant dont la fraction est majoritaire, l'eau est usuellement prise comme solvant dans ce genre d'études, et d'autre part solutés qui peuvent être partiellement ou totalement dissociés, ce qui engendre l'apparition des espèces chimiques. Ces derniers peuvent être neutres (atomes, molécules) ou électriquement chargés (ions). La présence de ces derniers dans la solution engendre le phénomène d'attraction-répulsion dépendamment des charges des espèces, ce phénomène est dû aux forces d'interactions électrostatiques, ce qui différencie la solution électrolytique d'une solution idéale en termes de propriétés et de comportement. La typologie adoptée pour les électrolytes dépend des charges des ions qui les composent, en effet, l'électrolyte A_mB_n est composé de m cations A avec une charge positive z_a et de n anions B avec une charge négative z_b , la typologie nous permet de dire qu'il est de type z_a-z_b , on verra dans la suite l'influence de cette notion sur le comportement des solutions.[32]

2.2. Etat de référence et conditions standard

L'état standard est tout à fait conventionnel, son choix est arbitraire et peut dépendre du problème étudié. Il est défini par quatre propriétés :

- l'état physique : solide, liquide,...
- La composition : pur, dilution infinie, ...
- La température.
- La pression.
- Les deux systèmes de normalisation liés au choix des conditions standards sont comme suite :

Système symétrique de référence: le système est nommé ainsi si les conditions standard sont définies de la même manière pour tous les constituants en solution. [33]

Système dissymétrique de référence: dans ce cas pour tous les constituants de la phase liquide, on ne choisit pas le corps pur à T, P comme état standard, par exemple, pour un système binaire ; le solvant existe à l'état liquide pur à T et P, alors que le soluté n'existe pas à l'état liquide ou solide pur à T et P. [33]

2.3. Energie de Gibbs

L'énergie de Gibbs G est une fonction d'état extensive qui dépend de la température T , de la pression P et de la composition n_i . Elle se calcule à partir de l'enthalpie H et de l'entropie S ;

$$G = H - TS \quad (\text{I-5})$$

Ainsi à pression et température constantes, la variation de la fonction de Gibbs d'un système est donnée par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I-6})$$

Comme les variations de la fonction de Gibbs, ΔG , sont reliées aux ΔH et aux ΔS , il est possible de définir une énergie de Gibbs de formation standard, ΔG_f° . Variation de la fonction de Gibbs durant la formation d'une mole de composé dans son état standard à partir des formes les plus stables des éléments dans leur état standard.

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (\text{I-7})$$

On trouve généralement les ΔG_f° à 298 K dans la bibliographie.

ΔG° d'une réaction peut être calculé à partir de ΔH° et de ΔS° , par analogie en utilisant la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I-8})$$

Ou à partir des ΔG_f° des produits et des réactifs en appliquant la loi de Hess.[34]

2.4. Potentiel chimique

Le potentiel chimique est défini comme étant l'enthalpie libre molaire partielle, son dimension est celle de l'énergie molaire ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), il peut être défini de diverses façons, en tant que dérivée partielle d'une potentielle thermodynamique.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \quad (\text{I-9})$$

La relation qui lie le potentiel à l'énergie de Gibbs est la plus importante vue que les équilibres chimiques sont généralement étudiés à pression et température constante.

$$\mu_i(T, P, n_i) = \bar{G}_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \quad (\text{I-10})$$

Le potentiel chimique d'une espèce i dans une solution aqueuse s'écrit en fonction de son activité a_i

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln a_i(T, P, m_i) \quad (\text{I-11})$$

Avec $\mu_{aq,i}^0(T, P)$ c'est le potentiel chimique de l'espèce i à l'état de référence à la température T et à la pression $P=1\text{atm}$ (état standard).

L'activité a_i du constituant i exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard elle est liée à la molalité de l'espèce i (m_i) par le coefficient d'activité γ_i selon la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \quad (\text{I-12})$$

L'activité et le coefficient d'activité sont des nombres adimensionnels, la molalité de référence m^0 est égale à mol.Kg^{-1} , [35] c'est la molalité d'une solution supposée se comporter comme une solution infiniment diluée [33].

Donc l'expression du potentiel chimique devient :

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln \left(\frac{\gamma_i(T, P, m_i) m_i}{m^0} \right) \quad (\text{I-13})$$

2.5. L'activité de l'eau

L'activité de l'eau (a_w) correspond à l'activité du solvant dans la solution étudiée on le définit en appliquant l'équation précédente sur le solvant:

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln a_w(T, P, m_i) \quad (\text{I-14})$$

L'activité de l'eau ne représente pas la teneur en eau (ou humidité) mais bien sa disponibilité. C'est-à-dire plus l'activité est grande dans la solution, plus la quantité d'eau libre est élevée. Cette grandeur est également liée au coefficient osmotique Φ par la relation [36-37] qui suit :

$$\varphi = - \frac{1000 \ln a_w}{M_w \sum_i v_i m_i} \quad (\text{I-15})$$

Avec M_w est la masse molaire de l'eau et m_i correspond à la molalité du soluté i . Dans cette relation v_i n'est pas le coefficient stœchiométrique, par contre elle représente le nombre d'ions formés par la dissociation d'une molécule de soluté i c'est-à-dire en supposant le soluté $A_m B_n$ alors $v_i = m + n$.

2.6. Coefficient osmotique

Le coefficient osmotique relie la pression osmotique (Π) de la solution à la pression osmotique idéale (Π^*) :

$$\Pi = \varphi \Pi^* \quad (\text{I-16})$$

La pression osmotique se définit comme la pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée vers une solution plus concentrée à travers une membrane semi-perméable.

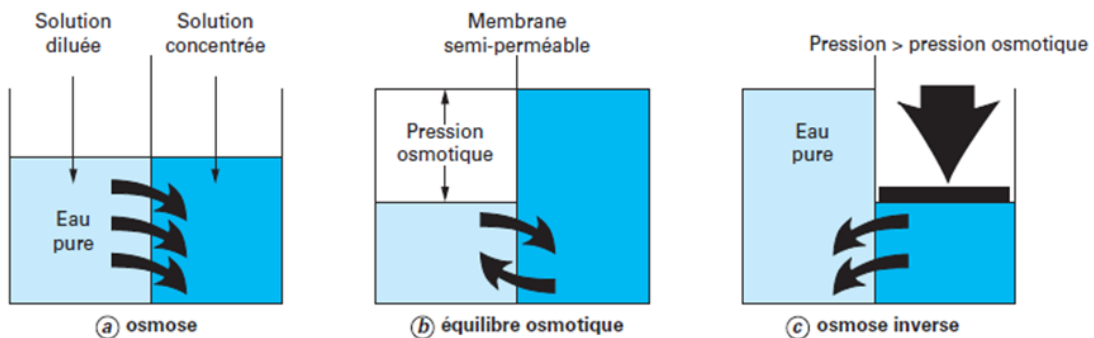


Figure 1 : le phénomène d'osmose

L'eau passe à travers une membrane semi-perméable de la solution la moins concentrée (a) à la plus concentrée jusqu'à atteindre l'équilibre osmotique (b). Cet équilibre est atteint à la pression osmotique ; plus l'écart de concentration entre les deux solutions sera important, plus la pression osmotique sera élevée.

La pression osmotique idéale se calcule selon la relation suivante :

$$\Pi^* = -\frac{RT}{\bar{V}} \ln(x) \quad (\text{I-17})$$

\bar{V} est le volume molaire partiel de l'eau.

x est la fraction molaire de l'eau.

Le coefficient osmotique peut être calculé [35], à partir de la dérivée l'énergie de Gibbs d'excès (G^{ex}) par rapport à la fraction massique d'eau w_w .

$$\varphi - 1 = \frac{-\left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial w_w}\right)_{n_i}}{RT \sum m_i} \quad (\text{I-18})$$

2.7. Coefficient d'activité

Les grandeurs d'excès et en particulier les potentiels chimiques d'excès sont, par définition, égaux à la différence entre grandeurs de mélange et grandeurs de mélange idéal :

$$G^{ex}(T, P, n_i) = G(T, P, n_i) - G^{id}(T, P, n_i) \quad (I-19)$$

Dans le cas des électrolytes :

$$G^{ex}(T, P, n_i) = G(T, P, n_i) - \sum_i n_i RT \ln x_i \quad (I-20)$$

$$\mu^{ex} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (I-21)$$

Où γ_i est le coefficient d'activité défini par le rapport $\frac{a_i}{x_i}$

Par conséquent le coefficient d'activité de l'espèce (i) est obtenu par dérivation de l'énergie de Gibbs d'excès par rapport au nombre de moles de l'espèce i :

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^{ex}(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (I-22)$$

Le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} d'un électrolyte est relié au coefficient d'activité de chaque espèce [35], par la relation:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_-^{v_-} \gamma_+^{v_+})^{1/v} \quad (I-23)$$

$$v = v_- + v_+ \quad (I-24)$$

Le coefficient d'activité (sans dimension) qui tient compte de la non-idéalité de la solution. Par définition, sa valeur est 1 dans une solution idéale et diffère de 1 dans tous les autres cas.

2.8. Volume d'une solution aqueuse

Soit V le volume, on sait que d'après l'équation (I-2)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} dn_i \quad (I-25)$$

Si l'on maintient la composition constante, et en identifiant avec l'équation :

$$dG = dH - d(TS) = -SdT + VdP \quad (I-26)$$

On obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (I-27)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (I-28)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} dn_i \quad (I-29)$$

Mathématiquement, on peut écrire ; $d \left(\frac{G}{RT} \right) = \frac{dG}{RT} - \frac{G}{RT^2} dT$ (I-30)

En utilisant (I-5), (I-29) et (I-30), on obtient ;

$$d \left(\frac{G}{RT} \right) = -\frac{S}{RT} dT + \frac{V}{RT} dP + \frac{1}{RT} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} dn_i - \frac{H}{RT^2} dT + \frac{S}{RT} dT \quad (I-31)$$

$$\text{Soit, } d \left(\frac{G}{RT} \right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT + \frac{1}{RT} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} dn_i \quad (I-32)$$

D'après (I-32) on trouve que :

$$\frac{V}{RT} = \left(\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right)_{T,n_j} \quad (I-33)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} \quad (I-34)$$

$$V = \left(\frac{\partial G^{id}}{\partial P} \right)_{T,n_j} + \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_{T,n_j} \quad (I-35)$$

Donc on aura dans le cas d'une solution idéale :

$$V^{id} = \left(\frac{\partial G^{id}}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial G_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial G_i^0}{\partial P} \right)_{T,n_j} \quad (I-36)$$

Le volume d'une solution idéale est égal au volume résultant de la contribution de tous ses constituants à l'état de référence. V_i^0 est le volume de l'espèce i à l'état de référence. Pour l'eau on travaille à l'état corps pur, et pour les solutés à l'état dilution infinie. On peut donc réécrire l'équation (I-35)

$$V = n_w V_w^0 + \sum_{i \neq w} n_i V_i^0 + V^{ex} \quad (I-37)$$

V_w^0 et V_i^0 correspondent respectivement au volume molaire de l'eau et au volume molaire de l'espèce i à dilution infinie.

2.9. Masse volumique

La masse volumique (ρ), correspond à la masse d'une solution m occupant un volume V .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (I-38)$$

Sachant que la masse de la solution se calcule de la façon suivante :

$$m = n_w M_w + \sum_{i \neq w} n_i M_i \quad (I-39)$$

$$\rho = \frac{n_w M_w + \sum_{i \neq w} n_i M_i}{n_w V_w^0 + \sum_{i \neq w} n_i V_i^0 + V^{ex}} \quad (\text{I-40})$$

2.10. Critère de l'équilibre

Les conditions d'équilibre d'un système fermé ou ouvert découlent des équations fondamentales de la thermodynamique plus précisément celle de l'enthalpie libre G [38-39].

Pour un système fermé, l'énergie de Gibbs totale, à température et pression constantes, est minimale;

$$dG = -SdT + VdP = 0 \quad (\text{I-41})$$

Pour un système ouvert, l'équation fondamentale de Gibbs pour une phase α donnée à n constituants s'écrit :

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^n \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{I-42})$$

L'équilibre du système ouvert implique que l'enthalpie libre totale, correspondant à la somme des énergies de Gibbs de chacune des phases existantes, est également minimale, on aura par la suite :

$$dG = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} dG^\alpha = 0 \quad (\text{I-43})$$

Ce qui conduit à l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans toutes les phases (à température et pression constantes) :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \quad (\text{I-44})$$

En utilisant la définition de l'activité d'un composé i en mélange,

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln a_i(T, P, m_i) \quad (\text{I-45})$$

$$\text{L'équation (I-44) est équivalente à } a_i^1 = a_i^2 = \dots = a_i^\varphi \quad (\text{I-46})$$

Le système d'équations (I-44) et (I-46) est le point de départ de tout calcul d'équilibre entre phases.

3. Modèles thermodynamiques

Dans les applications des systèmes électrolytiques, on est souvent face à un problème d'équilibres entre phases de corps purs et de systèmes multi constituants. La modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Elle nous permet

également de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception de n'importe quel étude ou procédé industriel. Or, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes, telles que les fonctions d'état qui sont dans ce cas inévitables, tout en tenant compte la non-idéalité des systèmes étudiés. La première partie du présent chapitre a introduit un aperçu général sur les grandeurs thermodynamiques ainsi que les liens existants entre elles, dans cette partie, on va présenter chronologiquement les différents modèles thermodynamiques qui ont été développés.

3.1. Théorie de Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel explique l'écart à l'idéalité en solution qui est lié aux interactions d'origine électrique entre les ions[40-41], tout en calculant les coefficients d'activité d'une espèce aqueuse, en effet Debye et Hückel ont publié à partir de 1923 toute une série de travaux à propos des solutions électrolytiques, sauf que cette théorie n'est valable que pour les solutions fortement diluées, c'est pour cette raison qu'on lui donne le nom loi limite de Debye-Hückel[40-41].

Le coefficient d'activité se calcule selon la loi comme suite :

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2} \quad (\text{I-47})$$

Avec z_i c'est la charge de l'espèce i et I correspond à la force ionique de la solution, dont l'expression s'écrit comme suite :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{I-48})$$

Ils ont également établi également une équation plus réaliste qui étend le domaine de validité des calculs de coefficients d'activité moyen aux molalités de l'ordre de 0.1. C'est la loi étendue de Debye Hückel qui n'est valable que pour les solutions modérément diluées.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1+BaI^{1/2}} \quad (\text{I-49})$$

Avec a correspond au diamètre de l'ion considéré sous forme sphérique. Qui est supposé le même pour les ions, vu la difficulté du modèle de calcul et d'autre part la valeur du diamètre n'est pas une quantité mesurable. On travaille généralement avec la valeur proche du rayon hydraté (3.5 à 6.2 Å) [42]

A et B sont des constantes adimensionnelle du solvant qui sont toujours positives et qui s'expriment ainsi ;

$$A = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{2\pi N_a \rho_w} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 kT} \right)^{3/2} \quad (\text{I-50})$$

$$B = \sqrt{\frac{2N_a \rho_w e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT}} \quad (\text{I-51})$$

Où :

N_a : Le nombre d'Avogadro.

ρ_w : La masse volumique de l'eau pure

e : La charge élémentaire.

k : La constante de Boltzmann

ϵ_0 : La permittivité diélectrique du vide

ϵ : La constante diélectrique

Le paramètre de Debye-Huckel A dépend de la température et de la pression à travers la densité et la constante diélectrique de l'eau

Une solution très diluée a une force ionique inférieure ou égale à 0.001 mol.kg⁻¹, alors qu'une solution modérément diluée a une force ionique comprise entre 0.001 et 0.1 mol.kg⁻¹ [43]

Dans la théorie de Debye Huckel, le potentiel thermodynamique se compose de deux quantités : une partie calculée par Plank et Ogg [44] et une partie électrique additionnelle, selon l'équation suivante :

$$\psi = S - \frac{U+PV}{T} \quad (\text{I-52})$$

Le calcul de la deuxième partie se fait en tenant compte le modèle de l'atmosphère ionique, en effet, cette atmosphère se compose d'un nuage d'ions de chaque espèce avec des ions de charges opposées à celle de l'ion central. Pour que la solution soit neutre la charge totale du nuage ionique est égale en termes de valeur absolue à celle de l'ion central, ce qui découle à respecter un tel nombre d'hypothèses dans le calcul des interactions entre ce dernier et les ions de charge opposée :

- Il faut que l'électrolyte soit fort (complètement dissocié).
- La constante diélectrique de la solution est indépendante de la concentration (Elle équivaut celle du solvant pur).
- On ne prend en considération que les interactions électrostatiques (Forces de Coulomb).

- L'énergie électrostatique est négligeable devant l'énergie d'agitation thermique.
- Les ions sont assimilés à des charges indéformables dont le champ électrique engendré est d'une symétrie sphérique.

Les expressions précédentes ont été développées sous la condition des molalités inférieure à 0.001, pour cela Debye et Huckel ont opté pour une extension empirique pour pouvoir calculer les coefficients d'activités des solutions plus concentrées.

3.2. Extension du modèle de Debye-Hückel

L'extension du modèle de Debye Huckel s'est montrée en 1925 par Huckel [45] qui a amélioré la loi étendue précédemment citée, afin de l'adapter à des concentrations plus élevées, tout en ajoutant un paramètre ajustable multiplié par la force ionique pour représenter la variation de la constante diélectrique avec la composition.

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{\frac{1}{2}}}{1+BaI^{\frac{1}{2}}} + CI \quad (\text{I-53})$$

Dans le but d'éviter l'hypothèse faite qui suppose que les ions ont le même diamètre, une version de l'équation précédente a été démontrée par Guggenheim en 1935 [46]

$$\ln \gamma_{\pm} = -\alpha z_+ z_- \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} + 2v_m \beta m \quad (\text{I-54})$$

$$\alpha = A \ln 10 \quad (\text{I-55})$$

$$v_m = \frac{2v_+ v_-}{v_+ + v_-} \quad (\text{I-56})$$

Avec A est le même paramètre définis dans les équations précédentes, v est le coefficient stoechiométrique et β correspond à un paramètre d'interaction binaire.

Trois ans plus tard Davies [47] a pu démontrer une nouvelle extension empirique de la loi limite de Debye-Huckel, valable à 25°C.

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 z_+ z_- \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0.2I \right) \quad (\text{I-57})$$

En 1962 il a révisé son modèle [48] et selon une nouvelle base de données sur de coefficient d'activité expérimentalement élaboré, il a établi une nouvelle expression valable pour tous les types d'électrolytes sauf le type 2-2 :

$$\log\gamma_{\pm} = -2 \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - CI \right) \quad (\text{I-58})$$

Une nouvelle équation pour le calcul du coefficient d'activité, a été empiriquement déterminée sur des données dont la force ionique va jusqu'à 6 mol.kg-1. [49]

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|AI^{\frac{1}{2}}}{1+\rho I^{\frac{1}{2}}} + \frac{(B_0-B)I}{\left(1+\alpha I^{\frac{1}{2}}\right)^2} + BI + CI^2 \quad (\text{I-59})$$

Concernant la valeur de ρ , il a montré que pour des électrolytes du type 3-1, 4-1 et 1-3, de meilleurs résultats pourrait être obtenus avec les valeurs suivantes 1.4, 1.6 et 1.4, respectivement. Cependant il a choisi de garder, pour tous types de sels, la valeur 1 qui a elle-même donné des résultats satisfaisants.

B_0 et B sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{(B_0-B)I}{|z_+z_-|} = 0.06 + 0.6B \quad (\text{I-60})$$

α est reliée au nombre de valence par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1.5}{|z_+z_-|} \quad (\text{I-61})$$

Le paramètre C est considéré nul donc l'expression devient :

$$\log\gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|AI^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} + \frac{(0.06+0.6B)|z_+z_-|I}{\left(1+\frac{1.5}{|z_+z_-|}I\right)^2} + BI \quad (\text{I-62})$$

3.3. Modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer [51] est un modèle semi-empirique dont la forme des équations a été guidée par des bases théoriques. Il part du constat que, dans la théorie de Debye-Hückel, les effets appelés effets cinétiques de sphère dure sur les différentes propriétés ne sont pas pris en compte. Pitzer repart de l'expression suivante :

$$\Pi - ckT = -\frac{1}{6} \sum_i \sum_j c_i c_j \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial u_{ij}}{\partial r} \right) g_{ij} 4\pi r^3 dr \quad (\text{I-63})$$

Où Π est la pression osmotique, c la concentration totale en soluté ($\sum_i c_i$), k la constante de Boltzmann, c_i et c_j sont les concentrations des espèces i et j , u_{ij} est le potentiel intermoléculaire, g_{ij} la fonction de distribution radiale et r est le rayon de la sphère. En introduisant :

$$u_{ij} = \infty, \quad r < a \quad (\text{I-64})$$

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r}, \quad r \geq a \quad (\text{I-65})$$

L'équation (I-63) se réécrit :

$$\Pi - ckT = -\frac{e^2}{6\epsilon} \sum_i \sum_j c_i c_j z_i z_j \int_0^\infty g_{ij} 4\pi r dr + 2/3(\pi a^3 kT) \sum_i \sum_j c_i c_j g_{ij}(a) \quad (\text{I-66})$$

Où e est la charge élémentaire, ϵ la constante diélectrique et a la distance minimale d'approche entre deux ions.

Le second terme du membre de droite de l'équation (I-66) correspond aux effets cinétiques de sphère dure. La fonction de distribution radiale s'exprime selon l'équation suivante pour $r \geq a$

$$g_{ij}(r) = 1 - q_{ij}(r) + \frac{1}{2} q_{ij}^2(r) \quad (\text{I-67})$$

Où la fonction q_{ij} est égale à :

$$q_{ij}(r) = \left[\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT(1+\kappa a)} \right] \left(\frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \right) \quad (\text{I-68})$$

Avec :

$$\kappa = \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \sum_i z_i c_i^{1/2} \quad (\text{I-69})$$

Si $r < a$, la fonction de distribution radiale est nulle.

Finalement, le coefficient osmotique s'exprime de la façon suivante :

$$\phi - 1 = \frac{\Pi}{ckT} - 1 = \frac{-\kappa^3}{24\pi c(1+\kappa a)} + c \left[\frac{2\pi a^3}{3} + \left(\frac{1}{48\pi} \right) \left(\frac{\kappa^4 a}{c^2(1+\kappa a)^2} \right) \right] \quad (\text{I-70})$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (I-70) représente les effets électrostatiques. Le second terme représente les effets de sphère dure. L'intérêt de ces équations est de montrer que les propriétés des solutions électrolytique s'expriment comme la somme d'un terme électrostatique et d'une série de coefficients du Viriel qui peuvent être dépendants de la composition de la solution via la concentration, c'est notamment le cas du second coefficient de Viriel qui dépend de κ , et de l'identité spécifique des ions. Le modèle de Pitzer est donc un modèle d'interaction spécifique.

Pitzer [50] écrit l'énergie de Gibbs d'excès de la façon suivante :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = w_w f(I) + \frac{1}{w_w} \sum_{i,j} \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{w_w^2} \sum_{i,j,k} \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (\text{I-71})$$

Où $f(I)$ représente une fonction de type Debye-Hückel, les λ_{ij} et μ_{ijk} représentent respectivement des paramètres d'interactions binaires et ternaires. Ces paramètres sont supposés symétriques (c'est-à-dire $\lambda_{ij}=\lambda_{ji}$...) La forme exacte de certaines fonctions est déterminée à partir des données expérimentales. Soit c cations, et a anions, l'équation (I-71) peut se réécrire :

$$\frac{G^{ex}}{w_w RT} = f(I) + \sum_{c,c'} \lambda_{cc'}(I) m_c m_{c'} + \sum_{c,a} \lambda_{ca}(I) m_a m_c + \sum_{c,c',a} \mu_{c,c',a} m_c m_{c'} m_a + \dots \quad (I-72)$$

Les différents termes peuvent être réarrangés de la manière suivante en introduisant de nouvelles variables :

$$B_{ca} = \lambda_{ca} + \left(\frac{v_c}{2v_a}\right) \lambda_{cc} + \left(\frac{v_a}{2v_c}\right) \lambda_{aa} \quad (I-73)$$

$$C_{ca} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_{cca}}{z_c} + \frac{\mu_{caa}}{|z_a|} \right) \quad (I-74)$$

$$\phi_{cc'} = \lambda_{cc'} - \left| \frac{z_{c'}}{2z_c} \right| \lambda_{cc} - \left| \frac{z_c}{2z_{c'}} \right| \lambda_{c'c'} \quad (I-75)$$

$$\psi_{cc'a} = 6\mu_{cc'a} - \left| \frac{3z_{c'}}{z_c} \right| \mu_{cca} - \left| \frac{3z_c}{z_{c'}} \right| \mu_{c'c'a} \quad (I-76)$$

Des expressions analogues sont obtenues pour $\phi_{cc'}$ et $\psi_{cc'a}$ en permutant les indices.

Les potentiels chimiques, les activités et les autres fonctions thermodynamiques sont calculés dans le modèle de Pitzer en utilisant les relations thermodynamiques, par la différenciation de l'énergie libre de Gibbs en tenant compte l'équation (I-72).

Le potentiel chimique de l'espèce dissoute j s'écrit comme suit :

$$\mu_j = \mu_j^0 + \ln m_j + \ln \gamma_j = \mu_j^0 + \ln \left(\frac{n_j}{n_w} \frac{1000}{W} \right) + \ln \gamma_j \quad (I-77)$$

Avec

μ_j^0 : Le potentiel chimique standard (à dilution infinie)

m_j : La molalité (mol/kg H₂O)

γ_j : Le coefficient de l'activité de l'élément j

n_j, n_w : Les quantités de matières du composant j et de l'eau, respectivement.

W : La masse molaire de l'eau

Le potentiel chimique de l'eau s'écrit:

$$\mu_w = \mu_w^0 - \varphi \frac{W}{1000} \sum_j m_j = \mu_w^0 - \varphi \frac{\sum_j n_j}{n_w} \quad (\text{I-78})$$

Avec

μ_w^0 : Le potentiel chimique de l'eau pure

φ : Le coefficient osmotique.

L'équation (I-70) se réécrit sous la forme :

$$(\varphi_{osmotic} - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\begin{aligned} & \frac{-A_\phi I^{\frac{3}{2}}}{\left(1 + bI^{\frac{1}{2}}\right)} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca} + ZC_{ca}) \\ & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\phi_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\phi_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{caa'} \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{I-79})$$

Où b est un paramètre universel valant $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et A_ϕ correspond au paramètre de Debye-Hückel.

$$A_\phi = \frac{e^3 \sqrt{2\pi N_a} \sqrt{\rho_w}}{3(4\pi k \epsilon_0)^{3/2} (\epsilon T)^{3/2}} \quad (\text{I-80})$$

Le second coefficient du Viriel B , déterminé de façon empirique, est dépendant de la force ionique.

Pitzer [50] développe son modèle pour un électrolyte et introduit les paramètres d'interactions spécifiques suivants : $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$ (avec α_1 son paramètre associé égale à $2.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$) qui correspondent au second coefficient du Viriel B_{ca} , ainsi que C^ϕ qui correspond au troisième coefficient du Viriel C_{ca} . Pitzer et Mayorga [51] définissent les valeurs de ces paramètres pour plusieurs électrolytes, qu'ils ont optimisées en se basant sur les données de Robinson et Stokes [52].

Pitzer et Mayorga [51] rajoutent le paramètre $\beta^{(2)}$ (avec α_2 son paramètre associé égale à $12 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$) pour les électrolytes de type 2-2. Ce paramètre a pour rôle de reproduire le comportement de ces électrolytes pour des molalités inférieures à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tableau 1: Valeurs associées à $b=1.2$

Type d'électrolyte	α_1	α_2
1-1, 1-2, 1-3, 1-4	2.0	

2-2	1.4	12
2-3 et valence élevée	2.0	50

Le coefficient d'activité du cation M est calculé à partir de l'équation suivante

$$\ln(\gamma_M) = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (\text{I-81})$$

Le coefficient d'activité de l'anion X est calculé à partir de l'équation suivante

$$\ln(\gamma_X) = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (\text{I-82})$$

Avec

$$F = f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \phi'_{aa'} \quad (\text{I-83})$$

$$f^\gamma = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad (\text{I-84})$$

$$I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{I-85})$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (\text{I-86})$$

Le paramètre B_{ca} est calculé de la façon suivante :

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{I-87})$$

$$B'_{Ma} = \beta_{ca}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{I-88})$$

Avec la fonction g définie par :

$$g(x) = 2[1 - (1-x)e^{-x}]/x^2 \text{ et } g'(x) = -2[1 - (1+x+1/2x^2)e^{-x}]/x^2 \quad (\text{I-89})$$

Le troisième coefficient de Viriel C_{ca} , qui intervient dans le calcul du coefficient osmotique et du coefficient d'activité, est indépendant de la force ionique mais il dépend du paramètre ajustable C_{ca}^ϕ selon la relation :

$$C_{ca} = C_{ca}^\phi / 2 |Z_c Z_a|^{1/2} \quad (\text{I-90})$$

Le paramètre Φ_{ij} qui prend en compte les interactions entre deux ions de charges de même signe, est défini selon l'équation :

$$\phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \quad (\text{I-91})$$

$$\phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I^E \theta'_{ij}(I) \quad (\text{I-92})$$

Où le paramètre, ${}^E \theta_{ij}$ prend en compte les effets électrostatiques pour des mélanges asymétriques (Pitzer, 1975; Pitzer, 1983). Ce terme dépend de la charge des ions, de la force ionique et des propriétés du solvant. Il prend zéro pour les ions avec la même charge ou sinon, pour le cas des ions dont les charges sont égaux en terme de valeur absolue. Ces termes peuvent être calculés numériquement.

Le paramètre, ${}^E \theta_{ij}$ dépend uniquement de la charge des ions de la force ionique et des propriétés du solvant [35]

$${}^E \theta_{ij} = \left(\frac{z_i z_j}{4I} \right) \left[J(x_{ij}) - \frac{J(x_{ii})}{2} - \frac{J(x_{jj})}{2} \right] \quad (\text{I-93})$$

$$\text{Avec : } J(x_{ij}) = \frac{1}{4} x_{ij} - 1 + \frac{1}{2} (b_0 - b_2) \quad (\text{I-94})$$

$$\text{et } x_{ij} = 6z_i z_j A_\phi I^{1/2} \quad (\text{I-95})$$

Sachant que z_i est la charge de l'espèce i .

Quant au paramètre b_i , il dépend de la valeur de x_{ij} selon les deux cas suivants :

- Si $x_{ij} \leq 1$: $b_k = z b_{k+1} - b_{k+2} + a'_k$ avec $z = 4x_{ij}^{0.2} - 2$
- Si $x_{ij} > 1$: $b_k = z b_{k+1} - b_{k+2} + a''_k$ avec $z = 4.44x_{ij}^{-0.1} - 2.44$

Les valeurs de a'_k et a''_k sont données qui dépendent de la valeur de k : [35]

3.4. Modèle NRTL électrolytique

NRTL [53] est un modèle de calcul de l'énergie de Gibbs d'excès qui suppose que les sels sont complètement dissociés. Il repose sur deux hypothèses principales [54-55];

- La répulsion entre les ions de même signe est extrêmement forte.
- Le nuage autour de la molécule du solvant est neutre électriquement.

L'expression de calcul de l'énergie de Gibbs d'excès se compose de deux termes qui s'ajoutent l'un à l'autre ; il s'agit en premier de l'expression étendue de PITZER-Debye-Huckel, c'est un terme à long portée de contribution électrostatique.

Le deuxième terme est à courte portée, il est dû à la contribution des interactions de la composition locale. [56]

$$G^{ex} = G_{PDH}^{ex} + G_{LC}^{ex} \quad (\text{I-96})$$

Généralement pour ce modèle le coefficient d'activité s'écrit ainsi :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_k \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \left(C_{ij} - \frac{\sum_k C_{ji} G_{ki} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (\text{I-97})$$

$$\text{Avec} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}) \quad (\text{I-89}) \quad C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad \tau_{ii} = 0 \quad (\text{I-98})$$

G_{ij} et τ_{ii} sont des paramètres binaires locale liés avec la relation précédente sachant que α_{ji} peut-être optimisé mais elle généralement prise égale à 0.2.

3.5. Modèle de Wilson électrolytique

Ce modèle proposé par Wilson [57] pour les solutions non électrolytiques, et étendu par Zhao [58] pour les électrolytes ne diffère du modèle NRTL que dans la façon de représenter les interactions courte portée. Ce modèle s'applique correctement aux mélanges qui s'écartent beaucoup de l'idéalité. Il n'exige que deux paramètres ajustable par système binaire.

L'expression du coefficient d'activité s'écrit ainsi :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (\text{I-99})$$

$$\text{Avec } \Lambda_{ij} = \frac{v_i^l}{v_j^l} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \text{ sachant que } \Lambda_{ii} = 1, \quad \forall i \quad (\text{I-100})$$

4. Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de définir les liens existant entre les différentes grandeurs (coefficient osmotique, capacité calorifique, masse volumique...), notamment les connections avec l'énergie de Gibbs d'excès. La description des propriétés des solutions électrolytiques passe donc par un calcul précis de cette énergie de Gibbs d'excès. Pour cela, de nombreux modèles thermodynamiques ont été développés. Après un rappel de la théorie de Debye-Hückel qui est à la base de la plupart de ces modèles, les caractéristiques majeures des modèles thermodynamiques dédiés aux solutions électrolytiques seront décrites.

De plus des modèles cités précédemment, il existe d'autres qui ont pour objectif, la prédiction des grandeurs thermodynamiques pour les solutions électrolytiques (eUNIQUAC, LIQUAC et SIT..), Chacun possède ses propres spécificités et les apports réguliers au cours du temps des différents auteurs permettent de prendre en compte de plus en plus d'interactions et de décrire des solutions de plus en plus complexes. Une recherche bibliographique a été menée afin de vérifier si tous ces modèles décrivent précisément une solution donnée, sinon le mieux, tout en cherchant l'écart par rapport aux données expérimentales [59] En effet, L'analyse empirique a permis d'élire le modèle de Pitzer comme étant le plus précis en décrivant tous types de solutions électrolytiques [60].

Chapitre II: Etude Théorique des Digrammes de Phases

1. Introduction

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système donné. Il permet également de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : le premier c'est la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coule et dans les modifications des propriétés des constituants du mélange, et la deuxième c'est la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases. L'étude des transformations liquide-solide qui donne les diagrammes de solidification. Ainsi que l'étude des transformations solide-solide qui permet de prédire les propriétés d'un alliage après traitement thermique.

Une phase est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisées par une structure et par un arrangement atomique identique. Les composants de ces mélanges peuvent être un corps pur, simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou composé chimique (H_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ...). Comme il peut être présent dans différentes phases, par exemple un glaçon dans de l'eau liquide. Deux composants mélangés peuvent ne former qu'une seule phase, comme l'eau et l'alcool. S'ils peuvent se mélanger quel que soit le dosage, on dit qu'ils sont totalement miscibles. S'ils ne peuvent se mélanger, comme l'eau et l'huile, ils forment alors deux phases, distinctes et ils sont non miscibles. Certains métaux ne sont pas miscibles, comme le germanium et l'aluminium, pour lesquels, dès le stade de la fusion, les deux phases se retrouvent totalement séparées.[61, 62]

Dans ce chapitre on va traiter d'une part les diagrammes des phases binaires qui peuvent illustrer, les transformations liquide-solide ou solide-solide, les deux types se caractérisent d'un point de vue général par les mêmes paramètres d'étude. Un aperçu général sur les types des diagrammes de phases binaires sera également introduit. D'autre part une étude sur les diagrammes ternaires sera entamée dans la 2^{ème} partie du chapitre, puisque le présent mémoire se déroule essentiellement sur les systèmes ternaires.

2. Diagrammes d'équilibre binaires

Un diagramme binaire est une représentation graphique qui renseigne sur les phases présentes et leurs compositions en fonction de la température généralement à pression fixée, on dit que c'est un diagramme binaire isobare.

2.1. Règle des phases de Gibbs en systèmes binaires

L'équilibre thermodynamique dans un système élaboré avec c constituants indépendants peut s'établir avec φ phases en coexistence. L'équilibre est parfaitement défini si l'on connaît, la pression, la température ainsi que la composition chimique dans toutes les phases, cela représente un total de $\varphi(c-1)$ variables de composition chimique et deux variables intensive P et T . Ces variables ne sont pas indépendantes, c'est ce que l'on appelle la règle des phases de Gibbs qui dénombre parmi ces variables le nombre V de variables indépendantes. En effet, chaque équilibre individuel entre deux phases impose entre ces variables c équations indépendantes. Avec φ phases au total on obtient ainsi $c(\varphi-1)$ équations d'équilibre. La variance du système est donc :

$$V = \varphi(c - 1) + 2 - c(\varphi - 1) = c + 2 - \varphi \quad (\text{II-1})$$

Le nombre 2 représente les variables intensives pression et température. Si l'on fixe la pression à une valeur constante la variance diminue d'une unité.

$$P=P_0 \quad V = c + 1 - \varphi \quad (\text{II-2})$$

2.2. Mode de représentation des systèmes binaires

Pour représenter graphiquement les diagrammes de phase binaire, il convient de réduire le nombre de variables de façon à disposer de représentations à deux dimensions. La relation (II-2) montre qu'il est possible d'écrire la règle de phase de Gibbs en bloquant la pression à une valeur constante :

$$V = 3 - \varphi \quad (\text{II-3})$$

Ce qui conduit à une représentation plane, où la fraction massique (molaire) en abscisse, et la température en ordonnée, les domaines monophasés ($V=2$) occupent des portions de surface ; les domaines biphasés ($V=1$) sont des fuseaux plans compris entre leurs deux lignes conjuguées limitrophes et les domaines à trois phases, qui correspond à $V=0$, sont des segments isothermes appelés paliers invariants, sur lesquels trois points fixes représentent les compositions des trois phases invariantes en équilibre et auxquels aboutissent les lignes conjuguées monovariantes situées au-dessus et en dessous de palier. Il n'y a jamais plus de trois phases co-existantes. Dans

la partie suivante on va voir les différents types des diagrammes binaires avec leurs modes de représentation.[62]

2.3. Diagrammes présentant une miscibilité totale

La miscibilité totale à l'état solide est assez rare, elle nécessite la proximité des deux éléments dans la classification périodique, car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations. Les couples des métaux solubles en toutes proportions se trouvent parmi les éléments de diamètres atomiques voisins et de même valence. Ainsi l'argent ($d_a=2.883 \text{ \AA}$) et l'or ($d_a=2.878 \text{ \AA}$) tous deux monovalents.

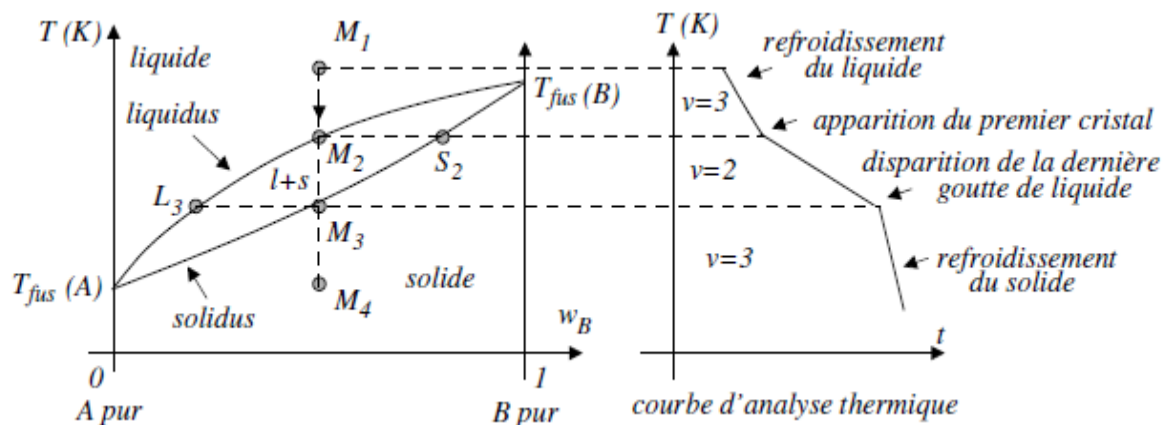


Figure 2 : Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

C'est en étudiant le refroidissement d'un mélange binaire que l'on peut accéder au diagramme binaire. Partant d'un mélange représenté par le point M_1 , on laisse le système se refroidir. On analyse la courbe donnant la température du mélange en fonction du temps. Entre le point M_1 et le point M_2 il y'a refroidissement du système liquide qui est décrit par 4 paramètres intensifs ($P, T, w_l(A)$ et $w_l(B)$) liés par une relation $w_l(A) + w_l(B) = 1$, la variance vaut 3. Le point M_2 marque l'apparition du premier cristal de solide. Alors que entre M_2 et M_3 les deux phases coexistent, ce système est caractérisé par une variance qui est égale à 2, en effet il est décrit par 6 paramètres intensifs ($P, T, w_l(A), w_l(B), w_s(A)$ et $w_s(B)$) liés par quatre relations ;

- Somme des fractions massiques égale à 1 dans chaque phase : $w_s(A) + w_s(B) = 1, w_l(A) + w_l(B) = 1$
- Egalité des potentiels chimiques : $\mu_s(A) = \mu_l(A), \mu_s(B) = \mu_l(B)$

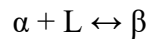
La composition du premier grain de cristal est donnée par l'abscisse du point S_2 . Le premier cristal est plus riche en B que le mélange initial. B pur ayant une température de fusion plus élevée que A, il cristallise préférentiellement à A lors du refroidissement ce qui explique la

richesse en B du premier grain de solide. La composition de la dernière goutte de liquide est donnée par l'abscisse du point L_3 ; ce liquide est très riche en A, la phase liquide s'étant appauvrie en B au cours du refroidissement.

Le domaine M_3M_4 qui représente le refroidissement du solide, correspond à la disparition totale du liquide, la composition du solide est alors nécessairement identique à celle du liquide en M_1 .

2.4. Diagrammes présentant un palier péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie. Le point péritectique ($c=2$, $\varphi =3$, $V=0$) est invariant, à température fixe avec un équilibre entre les trois phases.



Ce type de diagramme présente une réaction invariante ($c=2$, $\varphi =3$, $V=0$), l'équilibre de trois phases dans un système binaire n'étant possible qu'à une température T_p , les points figuratifs de chacune de ces phases doivent être sur une même droite horizontale (température constante) que l'on appelle le palier péritectique. [63]

Dans le plan (T, x) du diagramme de phases il existe deux courbes conjuguées (Figure 3) qui délimitent les domaines à une phase (α ou β) et un domaine de deux phases. Tout système, dont le point figuratif tombe à l'intérieur de ce domaine, est un mélange de cristaux α et cristaux β . Ces deux sortes de cristaux étant faciles à distinguer au microscope. A chacune des solutions solides α et β correspond une branche de liquidus et une branche de solidus. Les deux branches de liquidus se coupent en un point P. A cette température trois phases sont en équilibre, une solution liquide représentée par le point P et deux solutions solides représentées par les points S_1 et S_2 .

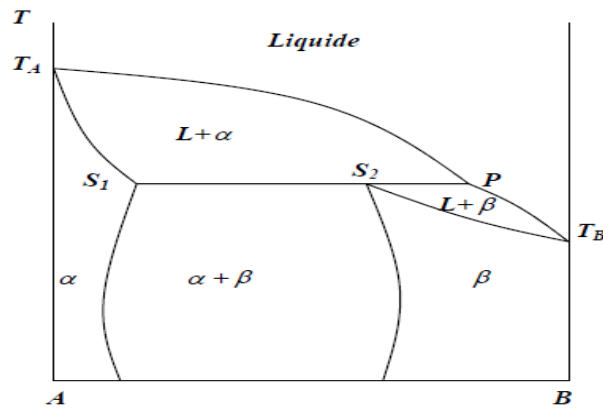


Figure 3: Diagramme de phases binaire péricectique.

2.5. Diagrammes présentant un palier eutectique

La réaction eutectique correspond elle aussi à un système invariant. Dans le diagramme péricectique, le liquidus s'élève du point de fusion de l'un des deux constituants et présente une discontinuité à la température péricectique. Par contre dans un diagramme eutectique, le palier eutectique est au-dessous des températures de fusion des deux éléments purs.[63]

Il n'est pas possible cependant de prévoir l'influence d'un soluté sur la température de solidification d'un solvant. Dans bien des cas, la présence d'un élément dans un métal abaisse la température de solidification même si cet élément est plus réfractaire que le métal de base. Donc aux deux extrémités du diagramme, on retrouve deux fuseaux analogues aux précédents, mais ici les deux liquidus se rencontrent en un point E dont la température est inférieure aux points de fusion des deux éléments purs (Figure 4).

Au niveau du point E, l'équilibre s'établit entre trois phases ; une phase liquide d'une part, et deux phases solides d'autre part. A ce point, un liquide se transforme simultanément en deux phases solides $L \Leftrightarrow \alpha + \beta$

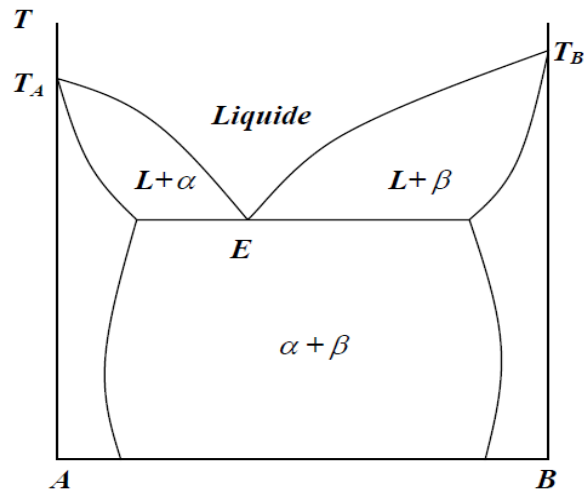


Figure 4: Diagramme de phases binaire eutectique.

2.6. Diagrammes présentant des phases intermédiaires

Les alliages binaires de deux métaux A et B peuvent contenir suivant leur composition, non seulement une solution solide riche en A ou une solution solide riche en B , mais encore une phase intermédiaire dont le domaine n'aboutit pas à une verticale extrême du diagramme. Lorsqu'on allie deux métaux on peut obtenir des phases intermédiaires qui ont des domaines d'existence assez larges.

Soit comme exemple le cas des alliages de cuivre et de zinc [63], dont les diamètres atomiques sont voisins, a été particulièrement étudié. En plus des deux phases terminales α isomorphe au cuivre et η isomorphe au zinc, le diagramme révèle l'existence de quatre phases intermédiaires stable dans un domaine de température très étendu (Figure 5) La première β est cubique centré, son domaine contient la composition équi-atomique. Pour cette composition, elle est ordonnée au-dessous de 470°C et se représente par β . La maille de la seconde, γ , est cubique géante et contient 52 atomes, elle peut être considérée comme formée de 27 maille β avec disparition de deux atomes. La troisième ϵ est hexagonal compact, tandis que la phase δ n'est stable que dans un intervalle de température limité.

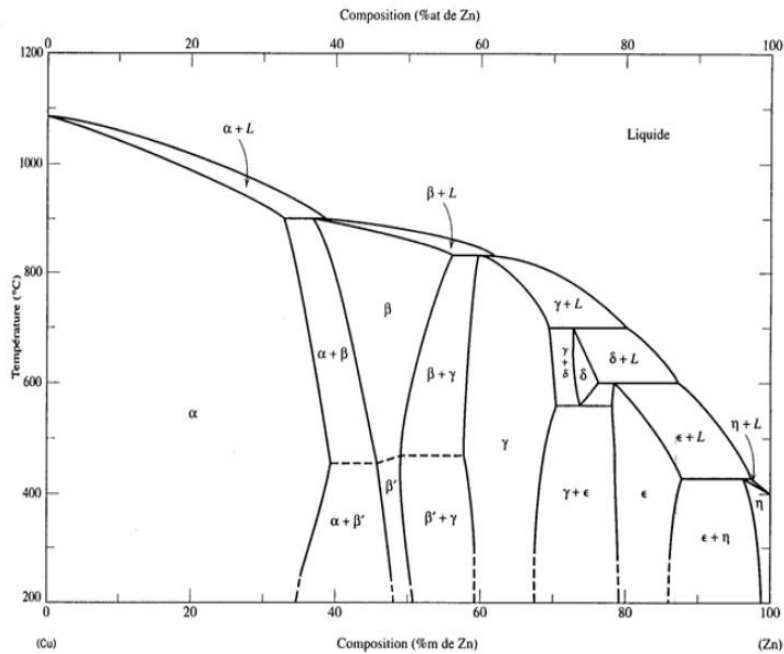


Figure 5: Diagramme de phases cuivre-zinc

2.7. Diagrammes présentant une miscibilité partielle à l'état liquide

Nous avons supposé jusqu'à présent que les deux métaux à l'état liquide étaient solubles en toutes proportions. Or, il existe des mélanges qui se séparent en deux liquides dans certaines limites de concentrations et de températures. Le plus souvent, chaque métal peut dissoudre une certaine quantité de l'autre de sorte que les deux couches sont des solutions diluées de *A* dans *B* et de *B* dans *A*. l'insolubilité totale est d'ailleurs théoriquement impossible, mais dans certain cas, rares d'ailleurs, comme celui du système (Pb–Al) on s'en rapproche beaucoup.

L'équilibre de deux phases liquides est régi, comme celui de deux phases solides, par deux courbes conjuguées. La solubilité réciproque augmente avec la température et l'on admet que pour une température critique, les deux liquides ont la même composition. La figure 6 présente un exemple des diagrammes binaires présentant une miscibilité partielle à l'état liquide.

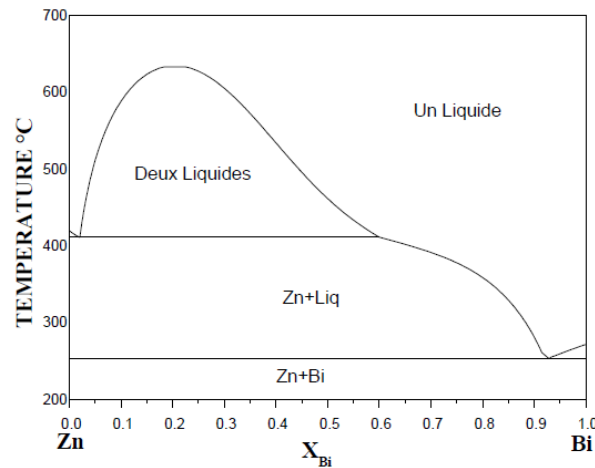


Figure 6: Diagramme binaire (Bi-Zn) avec miscibilité partielle en phase liquide

3. Diagrammes d'équilibre ternaires

Les diagrammes ternaires sont des représentations dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit. [63]

3.1. Règle de phases en systèmes ternaires

Les variables intensives qui définissent l'état du système sont la température T et les concentrations x_A et x_B de deux éléments dans les diverses phases (x_C est automatiquement fixé puisque $x_A + x_B + x_C = 1$).

Avec trois constituants A , B et C la règle des phases donne pour la variance :

$$V = c + 1 - \varphi = 4 - \varphi \quad (\text{II-4})$$

Ce qui conduit à prévoir quatre cas :

- **Domaine monophasé** : La monophasée d'un système ternaire est de variance $V=3$, elle occupe une fraction de volume dans l'espace du diagramme. Elle se trouve bordée par diverses surfaces qui correspondent à l'apparition d'une seconde phase au sein du système en équilibre.
- **Domaine biphasé** : En système biphasé la variance est $V = 2$, ce qui signifie qu'à toute température fixée, chacune des deux phases en équilibre occupe encore un espace monodimensionnel, c'est-à-dire une courbe plane isotherme.

Pour un liquide L en équilibre avec un solide S , il existe quatre variables de composition chimique pour fixer la position de ces deux phases dans le plan de composition. On peut choisir

dans ce cas x_A^S et x_B^S pour le solide et x_A^L et x_B^L pour le liquide. Mais parmi ces quatre variables, une seule reste indépendante lorsque la température est fixée.

Cela signifie que si l'on choisit une valeur pour l'une d'entre elles les trois autres sont déterminées : les équilibres biphasés sont donc constitués par des bipoints, appelés segments de conjugaison ou conodes et qui s'appuient à chaque température sur deux courbes conjuguées isothermes et isobares (Figure 7), lesquelles engendrent deux surfaces conjuguées lorsque la température varie. Les espaces biphasés occupent donc dans le diagramme un volume constitué d'une infinité de bipoints isothermes et isobares. [64]

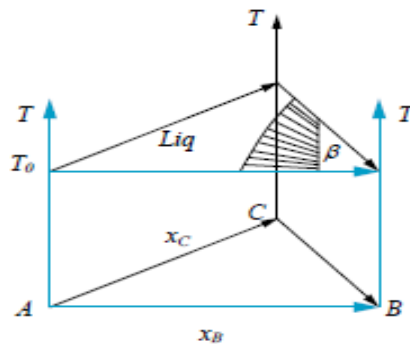


Figure 7: Coupe isotherme dans un domaine biphasé.

- **Domaine triphasé** : En système triphasé, la variance $V = 1$ n'accorde plus qu'un seul degré de liberté à chacune des trois phases. Si l'on fixe la température, les trois phases sont donc fixées, elles forment un triangle isotherme et isobare. En variant la température chacune des phases décrit dans le diagramme une courbe gauche et le système triphasé occupe un tube gauche qui se pince sur les trois courbes limitrophes (Figure 8).

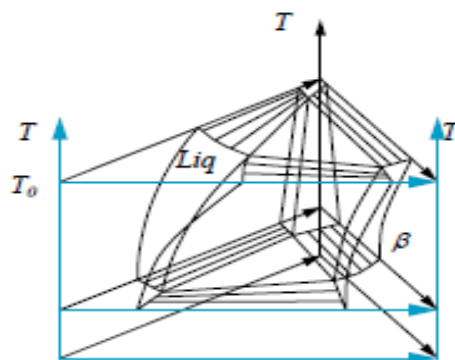


Figure 8: Domaine triphasé dans un système ternaire

- **Domaine quadriphasé** : Le système quadriphasé est invariant, il forme soit un quadrilatère isotherme et isobare lorsque chaque phase est extérieure au

triangle formé par les trois autres, soit un triangle avec un point intérieur relié aux trois sommets par trois conodes (Figure 9)

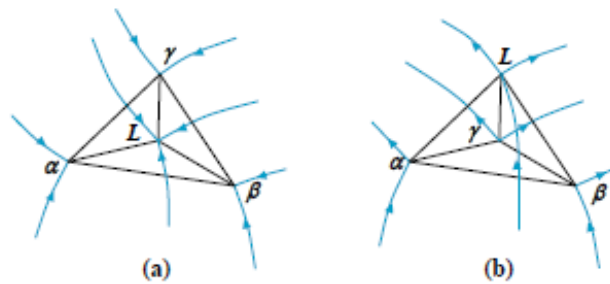


Figure 9: Equilibres invariants à quatre phases dans un système ternaire

(a) eutectique

(b) péritectique

3.2. Mode de représentation spatiale des systèmes ternaires

Les diagrammes ternaires sont représentés dans l'espace par la combinaison de trois diagrammes binaires formant entre eux un prisme droit (figure 10). Un point représentatif M se projette sur le triangle de base en m : la longueur mM mesure la température, les hauteurs abaissées de m sur les côtés du triangle représentent les concentrations des trois constituants. Les sommets du triangle polythermique du ternaire sont les constituants d'origine du mélange. Dans la pratique, il est plus commode de représenter le diagramme polythermique en projection sur le plan des compositions. Seules les nappes du liquidus sont projetées. Ceci permet une représentation simplifiée du système ternaire et des transformations invariantes [64].

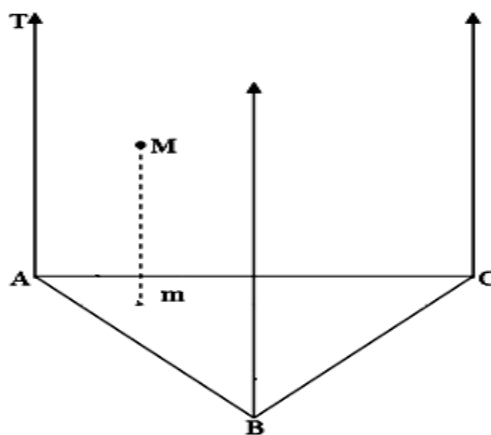


Figure 10: Mode de représentation des diagrammes ternaires.

Si le diagramme est compliqué dans un des angles, il est avantageux de prendre comme base un triangle isocèle afin de dilater les échelles de concentration de deux éléments (figure 11 (a)). Enfin, pour des cas où l'on ne s'intéresse qu'aux mélanges riches en un élément A, on choisit

souvent un triangle rectangle (figure 11 (b)), ce qui revient à porter XB et XC en coordonnées cartésiennes à partir du point A.

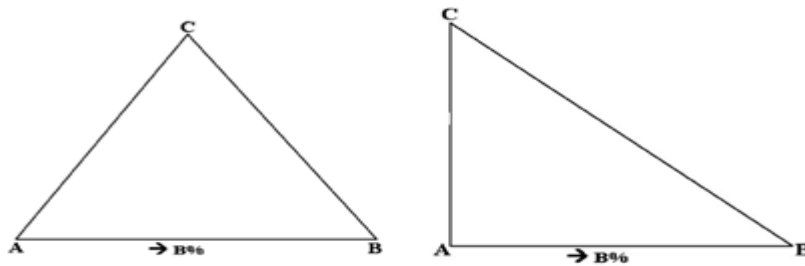


Figure 11: Représentation des systèmes ternaires dans un triangle

(a) un triangle isocèle

(b) un triangle rectangle

3.3. Méthode d'étude des systèmes ternaires

Axe de température et coupe isothermique

Quelle que soit la forme choisie pour le triangle des compositions, l'axe des températures est toujours, par convention, l'axe perpendiculaire à ce plan. On représente trois fois cet axe à l'aplomb de chacun des corps purs : les températures de transition allotropique et de fusion des corps purs apparaissent sur chacun des axes, comme c'était déjà le cas pour les systèmes binaires. Le système ternaire est donc représenté dans un cylindre droit à base triangulaire horizontale et dont les trois génératrices dièdres, intersection des faces binaires, sont les trois corps purs.

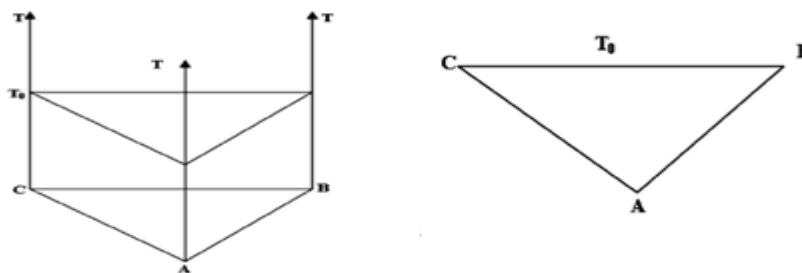


Figure 12: Section isotherme du diagramme polythermique

Une coupe isotherme est l'intersection du diagramme polythermique avec un plan isotherme (figure 12). Ce sont les coupes du diagramme parallèles au plan de composition, à une température imposée T_0 . Dans le diagramme ternaire, ces coupes contiennent en vraie grandeur les segments de conjugaison ou conoïdes. Elles représentent également en vraie grandeur les triangles triphasés et même les invariants eutectiques, péritectiques et quasi péritectiques qui sont situés dans les coupes planes isothermes du diagramme, à la température de l'équilibre invariant.

Axes de compositions chimiques

Une phase sera définie par ses concentrations X , Y , Z en chacun des éléments A , B et C respectivement. Les concentrations sont liées par les relations: En pourcentage : $X + Y + Z = 100$
En fraction : $X + Y + Z = 1$

La représentation la plus commode pour les concentrations, dans le plan horizontal, utilise une grille triangulaire équilatérale (figure 13). Il existe plusieurs façons de lire les concentrations sur cette grille. Pour un point M par exemple, les compositions X , Y , Z en A , B et C sont proportionnelle aux distances du point M aux côtés du triangle ABC . Dans le triangle équilatéral ABC , la somme des trois distances du point M aux trois côtés ne dépend pas de la position du point M dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur AH de ce triangle (figure 13) c'est la méthode des perpendiculaires [64].

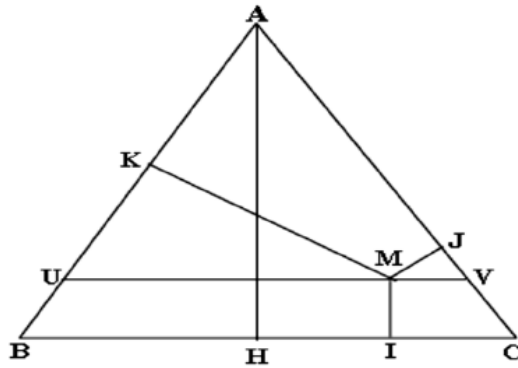


Figure 13: Détermination de composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires.

$$MI + MJ + MK = AH$$

Si cette longueur AH est prise pour unité de mesure, alors:

$$MI + MJ + MK = 1$$

Et: $X = MI$ (concentration en A),

$Y = MJ$ (concentration en B),

$Z = MK$ (concentration en C).

X , Y et Z sont les fractions massique ou atomiques de l'alliage représenté par le point M . Si l'on utilise les pourcentages, il faut multiplier ces valeurs par 100, et leur somme est égale à 100. Les lignes parallèles à un côté du triangle, BC par exemple, représentent l'ensemble des alliages qui ont la même composition en l'un des métaux (A dans l'exemple choisi). Sur ces parallèles, les points sont en effet tous équidistants du côté BC . Par exemple, les points de la

ligne UV (figure 13) représentent les alliages ayant tous la même teneur en A, mais des compositions variables en B et en C, depuis 0% de C en U (alliage de A et B) jusqu'à 0% de B en V (alliage de A et C). Pour graduer de telles lignes en composition de B et C, il est alors plus commode d'utiliser une représentation où les compositions en A, B et C sont repère sur les côtés du triangle (figure 13). Sur les côtés correspondant aux alliages binaires AB, AC, et BC, sont reportées les mêmes graduations que l'axe des concentrations d'un diagramme binaire normal.

Si le point M est mené sur les parallèles des trois côtés (figure 14), il est alors possible de définir trois points P, Q, R tels que :

$$\frac{MR}{MI} = \frac{MQ}{MK} = \frac{MP}{MJ}$$

Comme: $MR = CP$, $MP = AQ$, $MQ = BR$.

Ces relations deviennent:

$$\frac{CP}{MI} = \frac{AQ}{MJ} = \frac{BR}{MK}$$

Par conséquent MI , MJ et MK sont respectivement proportionnels au concentration en A, B et C, il apparaît finalement que : CP , AQ , BR sont aussi respectivement proportionnels aux teneurs en A, B et C de l'alliage représenté par le point M. Par conséquent, pour lire la teneur de l'alliage représenté par un point M, en un élément donné, il faut mener par ce point la parallèle au côté opposé au sommet représentant cet élément, et lire cette teneur sur la graduation correspondant à cet élément.

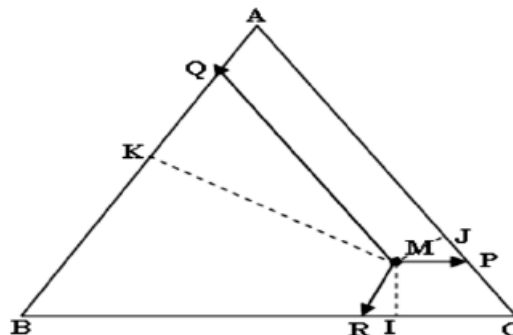


Figure 14: Méthode de détermination de la composition d'un point M : méthode des parallèles issus de M.

Coupe isopléthique

La définition exacte du terme « coupe isoplèthe » d'un diagramme multiconstitué ne figure pas explicitement dans les ouvrages spécialisés. Le terme isoplèthe vient du grec « plèthore

» qui signifie plénitude mais qui est pris ici au sens d'abondance constante d'un constituant. Au sens strict, la coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire correspond donc à la condition imposée : fraction molaire $x_i = \text{constante}$ ou fraction massique $w_i = \text{constante}$.

Une coupe isoplèthe d'un diagramme ternaire est toute coupe plane qui établit une relation linéaire entre deux variables de composition. Les coupes isoplèthes les plus utilisées en pratique sont, d'une part, les coupes parallèles à une face binaire du diagramme ($x_i = \text{constante}$) (figure 15 (a)) et, d'autre part, celles qui passent par l'un des trois corps pur ($XJ/XK = \text{constante}$) (figure 15 (b)). Les et montrent les traces de ces coupes isoplèthes sur le triangle de composition.

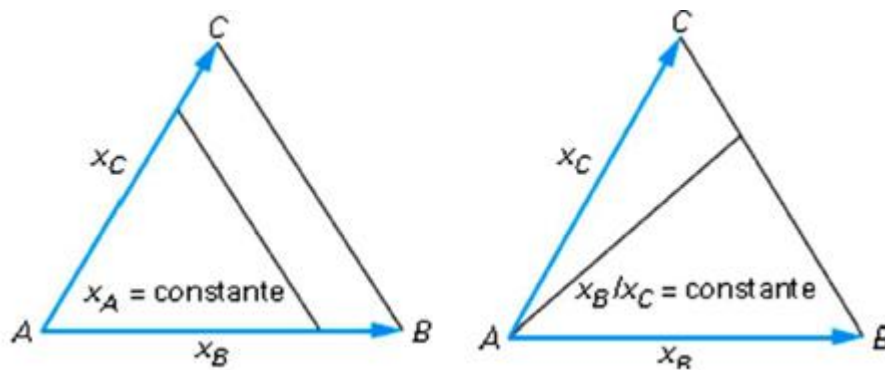


Figure 15: Tracé d'une coupe isoplèthe dans un triangle de Gibbs.

(a)

(b)

3.4. Diagramme ternaire présentant une miscibilité totale

Il est rare de trouver trois métaux solubles l'un dans l'autre en toutes proportions et les systèmes donnant lieu à la formation de solutions solides ternaires illimitées sont peu nombreux : Pd-Ag-Au en est un exemple. Les métaux qui les constituent cristallisent dans le système cubique à faces centrées et leurs diamètres atomiques sont très voisins. [64]

Les liquidus et solidus de ces alliages ternaires sont évidemment des surfaces dont les intersections par les faces du prisme sont les courbes liquidus et solidus des systèmes binaires. Ces dernières courbes forment des fuseaux et les surfaces liquidus et solidus ternaires ont l'aspect de la figure 16.

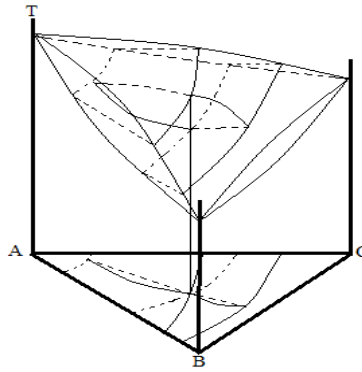


Figure 16: Diagramme de phase ternaire présentant une miscibilité totale.

3.5. Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée

Les solutions ternaires limitées sont fréquentes. On peut en trouver une variété importante de combinaisons des diagrammes binaires dont on cite les suivants:

- a) Deux diagrammes binaires représentant des points eutectiques, troisième représente une miscibilité totale

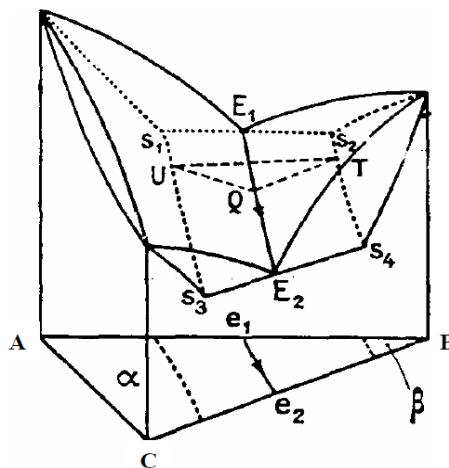


Figure 17: Diagramme ternaire présentant une miscibilité limitée du premier type.

Si on fait une coupe isotherme du diagramme ternaire à basse température (Figure 18 (a)) on observe deux solutions solides ternaires, l'une riche en composant B et l'autre en est pauvre. Leurs domaines sont limités par deux courbes conjuguées et il existe un domaine à deux phases ternaires dans lequel la direction des segments de conjugaison est indiquée. Lorsque la température varie, les deux courbes conjuguées engendrent des surfaces de solubilité. D'autre part, le liquidus est formé de deux nappes qui se rencontrent suivant une vallée E_1E_2 (Figure 17). A chacune d'elles correspond une nappe de solidus, limitée par son intersection S_1S_3 et S_2S_4 avec la surface de solubilité correspondante (Figure 18(b)). [64]

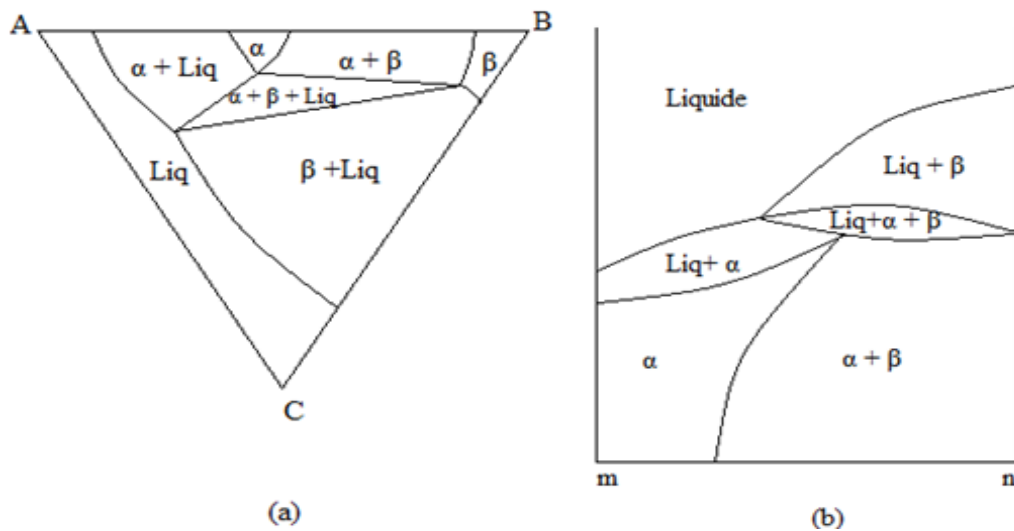


Figure 20: Coupe isotherme ($T_2 < T < T_1$) (a), et coupe isoplèthe (b) du diagramme de la figure 19

c) Les trois diagrammes binaires représentent des points eutectiques

Si les trois systèmes binaires présentent des lacunes de solubilité le diagramme ternaire met en évidence l'existence de trois solutions solide limitées ternaires auxquelles correspondent trois nappes du solidus et trois nappes du liquidus, ces dernières se rencontrent deux à deux suivant des courbes concourantes en un point qui représente un liquide en équilibre à une seule température avec les trois phases solides α , β et γ .

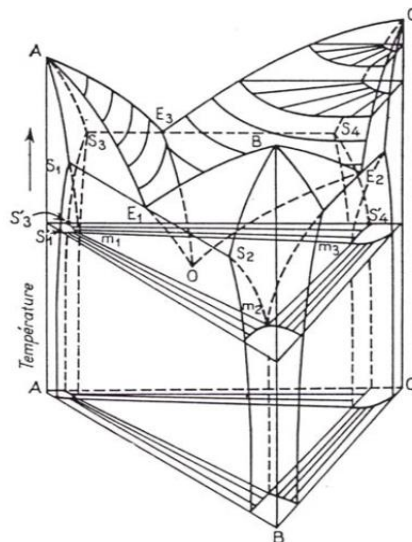


Figure 21: Diagramme ternaire eutectique.

Dans ce cas, le point O représentant la phase liquide est situé à l'intérieur du triangle $m_1m_2m_3$ dont les sommets sont les points figuratifs des solutions solides. Les trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal du point O. Si on soustrait des calories au système formé par les quatre phases, la réaction : $\text{Liq} \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ se poursuit jusqu'à disparition totale du liquide.

Comme il est nettement indiqué sur la figure II-20, à chacune des nappes du liquidus correspond une nappe de solidus.

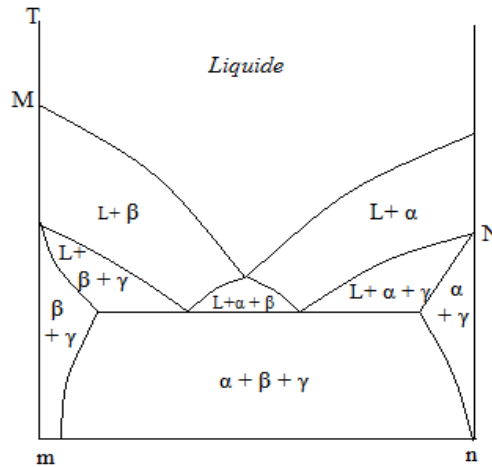


Figure 22: Coupe isoplèthe du diagramme de la figure 21.

- d) Deux diagrammes binaires représentant deux points eutectiques, troisième représente un point péritectique.

Si deux des trois systèmes binaires présentent un eutectique et le troisième un péritectique, le diagramme résultant est conforme à la figure 23. Deux des trois vallées sont situées au-dessus du plan horizontal passant par π , le troisième est tout entier au-dessous.

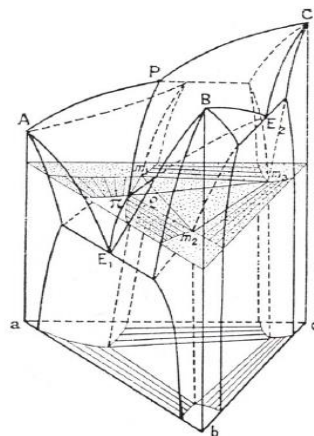


Figure 23: Diagramme ternaire péritectique du premier type.

En orientant les flèches dans le sens des températures décroissantes, on obtient en projection la disposition de la figure 24. Il faut donc admettre que la température de solidification d'un système binaire, tel que p ou e₂ est abaissée par l'addition d'un troisième élément, tandis que celle de l'eutectique e₁ est élevée par l'addition du métal C. A la température du point π , quatre phases sont en équilibre.

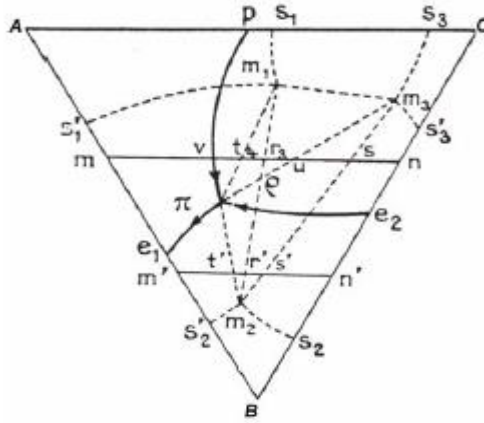


Figure 24: Projection des équilibres invariants.

- e) Deux diagrammes binaires représentant des points péritectiques, troisième représente un point eutectique.

On rencontre dans certains alliages ternaires un point péritectique d'un type différent, lorsque deux des systèmes binaires présentent un péritectique (Figure 25). Les trois nappes de liquidus se rencontrent alors suivant trois courbes, dont deux sont au-dessous de la température d'équilibre des quatre phases : π est situé à une température inférieure à celle de E, mais supérieure à celle de P_1 et de P_2

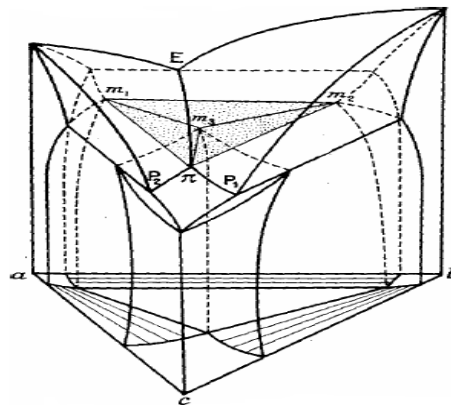


Figure 25: Diagramme ternaire péritectique de deuxième type.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire une étude descriptive des cas possibles des équilibres à trois et quatre phases qui peuvent exister dans un système ternaire, sauf qu'il n'est pas aussi explicite pour décrire toute complexité qui peut se présenter dans un diagramme de phase. Cependant il est assez suffisant pour l'étude qui sera menée dans la suite du présent travail, qui se déroule, en ce qui concerne son volé expérimentale, autour de l'élaboration d'un diagramme de phase quaternaire.

Chapitre III: Détermination des paramètres d'interactions de PITZER

1. Introduction

L'équilibre de solubilité entre les sels solides, les sels hydratés et l'eau joue un rôle important dans différentes branches de la chimie appliquée, telles que l'hydrométallurgie, la géochimie et l'océanographie [65-67].

La grande utilisation et l'application importante des sels solides, rendent la connaissance exacte de leurs propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques exigeantes constamment en termes nouvelles enquêtes, tant au niveau expérimental et numérique. Ainsi, le développement d'un modèle thermodynamique apparaît nécessaire pour prédire, à partir de la composition initiale de la solution, ses propriétés, son comportement.

En effet, le modèle Pitzer est l'un des plus utilisés, qui a connu un succès remarquable. Il est particulièrement populaire auprès des géochimistes, des chimistes des déchets et des ingénieurs pour la prédiction des solubilités minérales et de l'équilibre des phases. Pitzer et ses collègues ont développé l'approche d'interaction ionique pour prédire les coefficients d'activité moyens des sels dans les solutions aqueuses d'électrolytes en fonction de la molalité ainsi que les solubilités théoriques des isothermes [68-70].

En outre, il est utilisé pour l'analyse thermodynamique des données expérimentales de solubilité des solutions, présentées dans la littérature. Pitzer a déterminé les paramètres d'interaction ionique pour un tel nombre de solutions binaires et ternaires [71]. L'approche d'interaction spécifique pour décrire des solutions aqueuses à haute concentration représente un développement significatif en chimie physique qui a facilité la construction de modèles thermodynamiques précis. Cependant, lorsque les paramètres de Pitzer ne sont pas disponibles à partir de données expérimentales ; ils peuvent être théoriquement déterminés, comme on peut le voir dans le présent chapitre.

2. Modèle de PITZER

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la détermination des paramètres de PITZER, sauf que quelques-uns sont jugés coûteux en termes de temps et d'argent à cause du besoin

énorme des matériaux, énergie, et équipement [72-73]. Dans un travail précédent on a opté pour une méthode itérative afin d'estimer les paramètres de PITZER pour un système ternaire [73]

Les détails des interactions des ions ont été déjà discutés, dans le premier chapitre les équations présentées ci-dessous sont celles employées dans tous nos calculs :

$$(\varphi_{osmotic} - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} \left[\begin{aligned} & \frac{-A\phi^{1/2}}{(1+bI^{1/2})} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\ & + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} (\phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} (\phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{caa'}) \end{aligned} \right] \quad (\text{III-1})$$

$$\ln(\gamma_M) = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \quad (\text{III-2})$$

$$+ \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

$$\ln(\gamma_X) = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa}) \quad (\text{III-3})$$

$$+ \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

Les sommations sur c et a dans les équations (III-1), (III-2) et (III-3) sont des sommations sur les cations e les anions présents dans la solution. Les différents termes de ces équations sont explicités par la suite :

$$I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{III-4})$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (\text{III-5})$$

$$F = f^\gamma + \sum_c \sum_a m_c m_a B_{ca}' + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \phi_{cc'}' + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \phi_{aa'}' \quad (\text{III-6})$$

$$f^\gamma = -A\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (\text{III-7})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{III-8})$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / 2 |Z_M Z_X|^{1/2} \quad (\text{III-9})$$

$$g(x) = 2[1 - (1 - x)e^{-x}] / x^2 \quad (\text{III-10})$$

$$B_{MX}' = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (\text{III-11})$$

$$g'(x) = -2[1 - (1 + x + 1/2x^2)e^{-x}]/x^2 \quad (\text{III-12})$$

$$\phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I^E\theta'_{ij} \quad (\text{III-13})$$

$$\phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (\text{III-14})$$

$$\phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (\text{III-15})$$

Le modèle d'interactions ioniques introduit des équations pour le calcul du coefficient osmotique ainsi que le coefficient d'activité pour une solution électrolytique tout en se basant sur des paramètres binaires $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, C^{ϕ} et des paramètres ternaires ψ and θ . Ces caractéristiques nous permettent de calculer la constante d'équilibre de chaque sel pour des différentes températures.

La solubilité des sels métalliques dans les solutions électrolytiques peut être calculée à partir des équations thermodynamiques. On suppose à titre d'exemple le sel suivant $M(\text{SO}_4)_x, y\text{H}_2\text{O}$ la solubilité à une température donnée pour la réaction de dissociation :

$M(\text{SO}_4)_x, y\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow M^{x+} + x \text{SO}_4^- + y\text{H}_2\text{O}$ est donnée par la relation suivante :

$$K_t = a_{M^{x+}} \cdot (a_{\text{SO}_4^-})^x \cdot (a_w)^y \quad (\text{III-16})$$

Avec a_i et a_w représente respectivement l'activité de l'ion i et de l'eau.

$$K_t = m_{M^{x+}} \cdot \gamma_{M^{x+}} \cdot (m_{\text{SO}_4^-} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^-})^x (a_w)^y \quad (\text{III-17})$$

Avec m_i et γ_i représentent respectivement la molalité et le coefficient d'activité de l'ion i .

L'activité de l'eau est reliée au coefficient osmotique [38] selon l'équation suivante :

$$\ln a_w = -\frac{\phi \cdot \sum_i m_i \cdot M_w}{1000} \quad (\text{III-18})$$

Sachant que M_w représente la masse molaire de l'eau, la somme tiens en compte toutes les espèces dissoute. L'activité de l'eau et le coefficient osmotique sont calculés à partir du modèle de PITZER. [68-72].

3. Méthode de Simplex de Nelder-Mead

3.1. Définitions et historique

Au milieu des années 1960, deux statisticiens anglais travaillant à la Station nationale de recherche sur les légumes [73-76], ont inventé la méthode de recherche directe, simplex de

Nelder-Mead. La méthode a émergé à un moment propice, quand il y avait un très grand intérêt dans la solution informatique de problèmes d'optimisation complexes non-linéaires réels. Parce que l'obtention des premières dérivées de la fonction à optimiser était souvent impossible, la préférence forte de la plupart des praticiens était pour une méthode de recherche directe qui ne nécessitait que les valeurs de la fonction; La nouvelle méthode de Nelder-Mead correspond parfaitement au projet de loi. Depuis lors, elle a toujours été l'une des méthodes les plus utilisées et les plus citées pour une optimisation sans contrainte. En effet, le simplex de Nelder-Mead ou downhill simplex est une méthode numérique couramment utilisée pour trouver le minimum ou le maximum d'une fonction objective dans un espace multidimensionnel. Il est appliqué à des problèmes d'optimisation non linéaires pour lesquels les dérivés peuvent ne pas être connus.

3.2. Objectif

La méthode simplexe de Nelder et Mead est une routine d'optimisation qui est utilisée couramment dans les problèmes avec des fonctions objectives irrégulières. Il s'agit d'une méthode robuste qui peut surmonter les déformations, les solutions locales, les indéterminations et les discontinuités des fonctions évaluées. La méthode utilise le concept d'un simplex, qui est un polytope spécial de $n + 1$ sommets en n dimensions.[77]

On trouve des exemples de simplexes qui comprennent un segment de ligne sur une ligne, un triangle sur un plan, un tétraèdre en espace tridimensionnel et ainsi de suite. La méthode se rapproche d'un optimum local d'un problème avec n variables lorsque la fonction objective est unimodale et varie régulièrement.

3.3. Descriptif de la méthode

La méthode repose sur une série d'étapes, la plupart de ces étapes font simplement déplacer le point du simplex où la fonction est maximale (point le plus haut) à un point où elle est inférieure, à travers la face opposée du simplex. Ces étapes sont construites pour conserver le volume du simplex (et donc conserver sa non-dégénérescence). Quand c'est nécessaire, la méthode développe le simplex dans une direction ou une autre pour prendre des mesures plus importantes. Lorsqu'elle atteint un «plancher de la vallée», la méthode se contracte dans la direction transversale et essaie de sucer la vallée. S'il y a une situation où le simplex essaie de «passer par l'œil d'une aiguille», il se contracte dans toutes les directions, en se tirant autour de son point minimal (le meilleur point). On peut donc résumer les opérations de simplexes comme suite :

- Initialisation: nous initialisons les programmes par un ensemble de vecteurs choisis de telle sorte qu'ils ne soient pas colinéaires.
- Ordre: On ordonne les vecteurs tout en respectant l'ordre croissant des valeurs de la fonction objectif pour chaque vecteur.
- La réflexion est basée sur le calcul de la réflexion du pire vecteur, c'est-à-dire celui dont la valeur de la fonction objective est minimale.
- Lorsqu'on constate d'après des conditions qu'on s'est déplacé dans la bonne direction, on utilise l'expansion pour améliorer le vecteur de réflexion.
- La contraction est une étape qui survient dans le cas où la réflexion n'a pas d'impact sur le pire vecteur que nous voulons améliorer.
- Le rétrécissement est une réinitialisation du vecteur dans le cas où toutes les opérations mentionnées n'ont pas conduit au résultat désiré.

Toutes les opérations précédentes sont traduites par des équations mathématiques qu'on va traiter explicitement dans des paragraphes qui suivent.

3.4. Avantages et Inconvénients

Par rapport à d'autres méthodes d'optimisation, la méthode de simplexe de Nelder Mead se caractérise par des avantages qui font d'elle une des méthodes les plus pratiques et utilisées pour l'optimisation et la recherche des zéros en n'importe quel application. On en cite quelques uns :

- La généralité : une fonction continue (sans évaluer ses dérivées).
- La simplicité de la mise en œuvre.
- L'efficacité pour une fonction non dérivable.
- L'interprétation géométrique sous-jacente.

L'assurance d'obtenir une série décroissante de valeurs.

Contrairement aux méthodes d'optimisation modernes, le simplexe de Nelder-Mead peut converger vers un point non stationnaire, à moins que le problème ne satisfasse aux conditions plus fortes que nécessaire pour les méthodes modernes.

Elle s'applique difficilement lorsque :

- Le domaine de définition de la fonction objective est complexe.
- Le minimum recherché se situe dans le voisinage de la frontière.

- Les valeurs initiales arbitraires sont mal choisies.
- Dégradation des performances lorsque la dimension n augmente.

3.5. Fonction à deux dimensions

La méthode de simplex consiste à trouver un minimum local d'une fonction à plusieurs variables, elle a été élaborée par Nelder et Mead. Pour le cas de deux variables, le simplexe est un triangle, et la méthode est une recherche de motif qui compare les valeurs de fonction aux trois sommets d'un triangle. Le pire sommet, où la valeur de f est plus grande, est rejeté et remplacé par un nouveau sommet. Alors, un nouveau triangle se forme, et la recherche se poursuit. Le processus génère une séquence de triangles (qui peuvent avoir des formes différentes voir la figure 26), pour lequel les valeurs de fonction sur les sommets sont de plus en plus petites. La taille des triangles est réduite et les coordonnées du point minimum sont trouvées.[78]

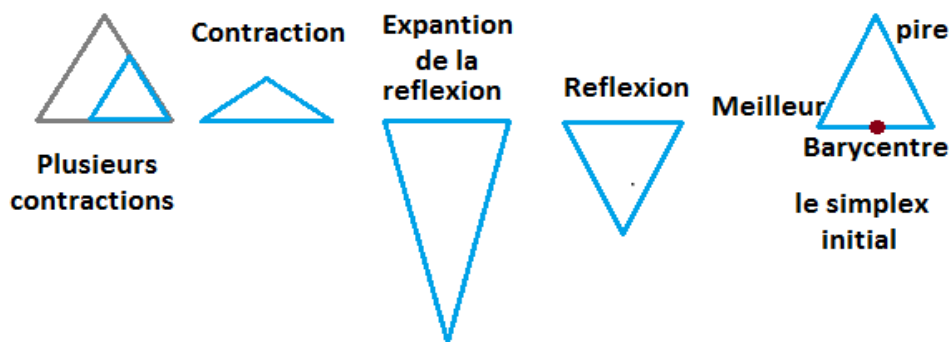


Figure 26: l'ensemble des opérations du simplex de Nelder-Mead pour une fonction à 2 paramètres

➤ 1^{ère} étape : initialisation du simplex

Compte tenu d'une estimation initiale, la méthode crée un simplexe en ajoutant un pas donné à chaque paramètre (x et y). Pour n paramètres, un simplexe est un polytope de dimension n , qui est l'enveloppe convexe de ses $n + 1$ sommets. Pour une minimisation à deux paramètres, le simplexe est un triangle.

$$\text{Soit : } z_1 = f(A_1), \quad z_2 = f(A_2), \quad z_3 = f(A_3)$$

➤ 2^{ème} étape : ordonner les points selon la fonction objective.

On évalue la valeur de la fonction objective pour chacun des points initiaux ;

Alors, les indices sont réaccordés de tel sorte que : $z_1 \leq z_2 \leq z_3$

Le sommet le plus bas (le meilleur) est A_1

Le sommet le plus élevé (le pire) est A_3

On calcule le barycentre M avec tous les vecteurs sauf le pire.

$$M = \frac{B+G}{2} = \left(\frac{x_1+x_2}{2}, \frac{y_1+y_2}{2} \right) \quad (\text{III-19})$$

Avec :

B : le meilleur vecteur (**B**est)

G : le point le plus proche au meilleur vecteur (**G**ood).

W : le pire vecteur

➤ **3ème étape : mise à jour du pire vecteur**

La fonction diminue lorsque on se déplace le long du côté du triangle de W à B , et elle diminue aussi quand on se déplace le long de l'autre côté de W à G . Il est donc possible que $f(x,y)$ prenne des valeurs plus petites dans des points situés à l'écart de W sur le côté opposé de la ligne entre B et G . On choisit un point de test R qui est obtenu en «réflétant» le triangle à travers le côté BG (voir la figure 27).

$$R = 2M - W \quad (\text{III-20})$$

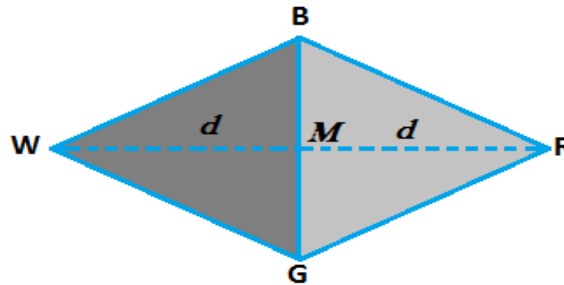


Figure 27: Le triangle BGW , le barycentre M et le point réfléchi R .

Si la fonction objective a une valeur inférieure au sommet réfléchi que le meilleur sommet actuel, l'algorithme passe à la réflexion et à l'expansion et remonte à l'étape 2.

On calcule le point d'expansion E en déplaçant une distance supplémentaire d le long de la ligne joignant M et R (voir la figure 28). $E = 2R - M$ (III-21)

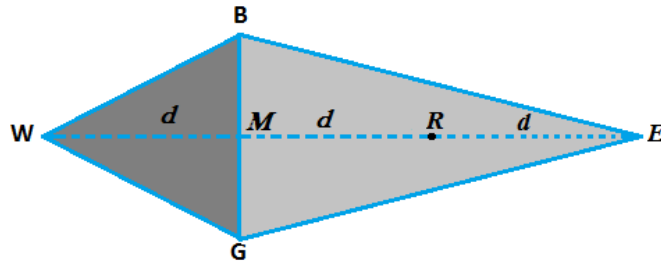


Figure 28: le triangle BGW , le point R et le point d'expansion E

Si ce n'est pas une amélioration par rapport au meilleur sommet, mais c'est une amélioration par rapport au deuxième pire sommet, alors le sommet réfléchi remplace le pire sommet et l'algorithme remonte à l'étape 2. Si le sommet réfléchi n'est pas une amélioration par rapport au deuxième pire sommet, l'algorithme passe à une contraction.

Pour le calcul du vecteur de contraction, on considère les deux points intermédiaires C_1 et C_2 des segments de ligne WM et RM , respectivement (voir la figure 29). Le point avec la valeur de f la plus petite s'appelle C , et le nouveau triangle est BGC .

$$C_1 = \frac{W+M}{2} \quad ET \quad C_2 = \frac{R+M}{2} \quad (III-22)$$

Le choix entre C_1 et C_2 peut sembler inapproprié pour le cas bidimensionnel, mais il est important dans des dimensions supérieures.

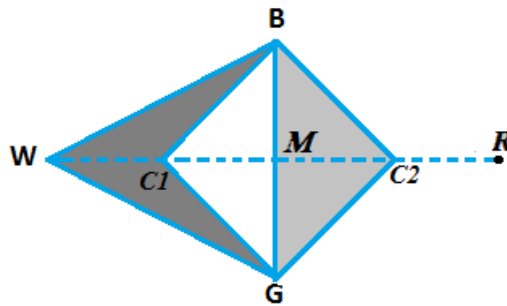


Figure 29: les points de contraction C_1 et C_2 .

Si la contraction est mieux que le pire sommet, l'algorithme remplace le pire sommet par le sommet contracté et remonte à l'étape 2, si le sommet contracté est pire que le pire sommet, l'algorithme rétrécit tout le simplexe autour du meilleur sommet actuel (shrink), et il remonte à l'étape 2 et itère jusqu'à l'atteinte du critère de convergence (voir figure 30).

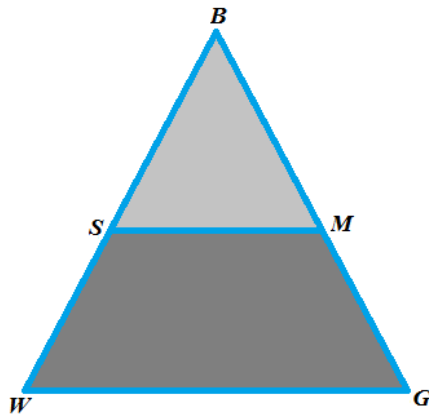


Figure 30: Le rétrécissement du triangle Autour de B (shrink).

➤ **EXEMPLE :**

Afin de mieux illustrer les étapes citées, on prend pour exemple la minimisation de la fonction à deux variables suivante dont la solution est connue (0,0):

$$f(x, y) = |x| + |y| \quad (\text{III-23})$$

Comme valeurs initial on prend par exemple (1,1), la méthode peut créer les autres sommets en rajoutant un pas de 1 à x et de 2 à y. les deux autres sommets du triangle sont alors, (2,1) et (1,3).

Soit :

$$A_0 = (1,1) \quad f(A_0) = 2 \quad A_1 = (2,1) \quad f(A_1) = 3 \quad A_2 = (1,3) \quad f(A_2) = 4$$

$$\text{Donc } B = A_0; \quad G = A_1; \quad W = A_2$$

Après application des relations on trouve :

$$M = (1.5, 1)$$

$$R = (2, -1) \quad f(R) = 3$$

$$E = (2.5, -3) \quad f(E) = 5.5$$

$$C = (1.75, 0) \quad f(C) = 1.75$$

On remarque que $f(R) > f(B)$, $f(R) < f(A_2)$ et $f(C) < f(R)$ donc on remplace le pire vecteur par le vecteur contracté, et l'algorithme remonte à l'étape 2.

$$G = A_0; \quad W = A_1; \quad B = C$$

On recalcule le barycentre, la réflexion ainsi de suite, et on reboucle jusqu'à ce qu'on atteint la solution désiré tout en se basant sur le critère d'arrêt.

Le processus se reproduit en générant une séquence de triangles qui converge vers le point solution (voir la figure 31).Le tableau 1 donne les valeurs de fonction aux sommets du triangle pour plusieurs itérations. Une implémentation informatique de l'algorithme s'est poursuivie jusqu'à la vingt-cinquième étape, où le meilleur sommet s'établis dont les cordonnés sont B(0,0).

Tableau 2:les valeurs de la fonction objective sur les sommets des triangles pour chaque itération.

Meilleur point		2 ^{ème} meilleur point		Pire point	
f(1,1)	= 2.0000	f(2.0000, 1.0000)	= 3.0000	f(1.0000 , 3.0000)	= 4.0000
f(1.75,0)	= 1.7500	f(1.0000, 1.0000)	= 2.0000	f(2.0000 , 1.0000)	= 3.0000
f(0.125,-0.5)	= 0.6250	f(1.7500, 0.0000)	= 1.7500	f(1.0000 , 1.0000)	= 2.0000
f(0.125,-0.5)	= 0.6250	f(0.9688, 0.3750)	= 1.3438	f(1.7500 , 0.0000)	= 1.7500
f(-0.0547,-0.0938)	= 0.1484	f(0.1250, -0.5000)	= 0.6250	f(0.9688 , 0.3750)	= 1.3438
f(-0.0547,-0.0938)	= 0.1484	f(0.5020, 0.0391)	= 0.5410	f(0.1250 , -0.5000)	= 0.6250
f(-0.0547,-0.0938)	= 0.1484	f(0.1743, -0.2637)	= 0.4380	f(0.5020 , 0.0391)	= 0.5410
f(-0.0547,-0.0938)	= 0.1484	f(0.2809, -0.0698)	= 0.3507	f(0.1743 , -0.2637)	= 0.4380
f(0.0825,0.0092)	= 0.0916	f(-0.0547, -0.0938)	= 0.1484	f(0.2809 , -0.0698)	= 0.3507
f(0.0825,0.0092)	= 0.0916	f(-0.1196, -0.0285)	= 0.1481	f(-0.0547 , -0.0938)	= 0.1484
f(-0.0005,0.0323)	= 0.0328	f(0.0825, 0.0092)	= 0.0916	f(-0.1196 , -0.0285)	= 0.1481
f(-0.0005,0.0323)	= 0.0328	f(-0.0393, -0.0039)	= 0.0432	f(0.0825 , 0.0092)	= 0.0916
f(-0.0119,0.0091)	= 0.0210	f(0.0313, 0.0117)	= 0.0430	f(-0.0393 , -0.0039)	= 0.0432
f(-0.0119,0.0091)	= 0.0210	f(-0.0005, 0.0323)	= 0.0328	f(0.0313 , 0.0117)	= 0.0430
f(0.0007,0.0028)	= 0.0035	f(0.0100, 0.0162)	= 0.0287	f(-0.0005 , 0.0323)	= 0.0328
f(0.0007,0.0028)	= 0.0035	f(-0.0119, 0.0091)	= 0.0210	f(0.0100 , 0.0162)	= 0.0287
f(0.0007,0.0028)	= 0.0035	f(0.0035, 0.0111)	= 0.0145	f(-0.0119 , 0.0091)	= 0.0210
f(0.0007,0.0028)	= 0.0035	f(-0.0049, 0.0080)	= 0.0129	f(0.0035 , 0.0111)	= 0.0145
f(-0.0007,0.0000)	= 0.0007	f(-0.0049, 0.0025)	= 0.0075	f(-0.0049 , 0.0080)	= 0.0129
f(-0.0007,0.0000)	= 0.0007	f(0.0007, 0.0028)	= 0.0035	f(-0.0049 , 0.0025)	= 0.0075
f(-0.0007,0.0000)	= 0.0007	f(0.0025, 0.0008)	= 0.0033	f(0.0007 , 0.0028)	= 0.0035
f(-0.0007,0.0000)	= 0.0007	f(0.0010, -0.0008)	= 0.0018	f(0.0025 , 0.0008)	= 0.0033
f(0.0000,0.0005)	= 0.0006	f(0.0013, 0.0002)	= 0.0015	f(0.0010 , -0.0008)	= 0.0018
f(0.0000,0.0005)	= 0.0006	f(-0.0007, -0.0000)	= 0.0007	f(0.0013 , 0.0002)	= 0.0015
f(0.0000,0.0000)	= 0.0000	f(0.0005, 0.0002)	= 0.0007	f(-0.0007 , -0.0000)	= 0.0007
		f(0.0000, 0.0000)	= 0.0000	f(0.0005 , 0.0002)	= 0.0007
				f(0.0000 , 0.0000)	= 0.0000

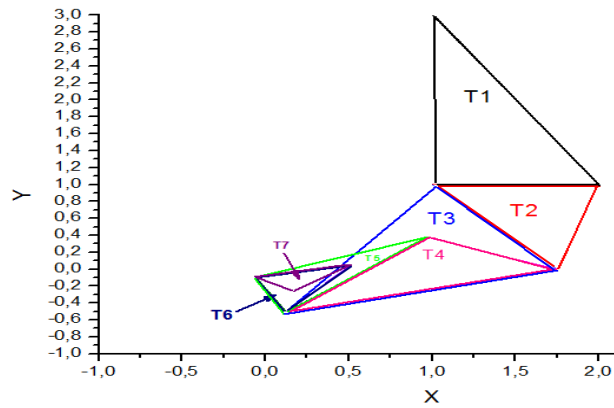


Figure 31: la séquence des triangles qui converge vers la solution (7 itérations)

3.6. Fonction à n dimensions

Compte tenu de tous les inconvénients et échecs connus du simplex de Nelder-Mead [79], on peut se demander pourquoi c'est une méthode utilisée dans tous les domaines, ou encore pourquoi elle est si extraordinairement populaire. Après un diagnostic, on a trouvé trois réponses. Tout d'abord, dans plusieurs applications, pour l'examen du contrôle des processus industriels, on veut simplement définir des valeurs de paramètres pour améliorer une mesure de performance; alors la méthode génère une amélioration significative à partir des premières itérations. Deuxièmement, il existe des applications importantes dans lesquelles une évaluation de la fonction coûte énormément ou prend beaucoup de temps, mais les dérivés ne peuvent être calculés.

Dans de tels problèmes, une méthode nécessitant au moins n évaluations de fonction à chaque itération ce qui serait le cas si l'on utilise des approximations de gradient des différences finies, ou l'une des méthodes de recherche de modèles les plus populaires est trop coûteuse ou trop lente. Le simplex de Nelder-Mead exécute beaucoup moins d'évaluations de fonctions que des méthodes alternatives, et dans ce cas l'efficacité relative de celle-ci l'emporte souvent sur l'absence de la théorie de la convergence. Troisièmement, la méthode Nelder-Mead est plus pratique car ses étapes sont faciles à expliquer et simples à programmer.

4. Algorithme

Egalement au cas des fonctions à deux variables, la méthode de simplex peut être utilisée pour une fonction à plusieurs paramètres, en effet c'est dans de tels problèmes industriels, chimique, ou thermodynamique, que l'on utilise, afin de trouver des paramètres nécessaires pour, par exemple, un modèle de calcul comme le cas qu'on va traiter dans le chapitre qui suit.

Le simplex de Nelder-Mead, est une routine d'optimisation qui fonctionne avec des fonctions objectives irrégulières. Dans le cas d'une fonction à n variables, l'algorithme compare la fonction objectif au (n+1)^{ème} sommet d'u simplex et met à jour le pire sommet à travers des étapes de recherche simplex. Cette méthode consiste à obtenir un ensemble d'opérations liées en boucle fermée qui s'arrête lorsque l'écart entre les valeurs de la fonction objective à deux itérations successives soit infinitésimal, une explication approfondie de ces opérations est introduite par la suite.[80]

➤ **1^{ère} étape : Initialisation du simplex**

On initialise le programme par un ensemble de vecteurs choisis, de tel sorte qu'ils ne soient pas colinéaires.

$$P_0 = [X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n]$$

$$P_i = [X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n] + s_i * E_i \quad i=2 \dots n$$

Où: $E_i = [e_1, e_2, \dots, e_j, \dots, e_n]$ est un vecteur de taille n

$$\text{Avec : } e_j = 1 \text{ if } i = j \text{ otherwise } e_j = 0$$

s_i est une valeur supplémentaire ajoutée à chaque paramètre du vecteur, afin de créer des vecteurs initiaux n + 1, la valeur de s_i est choisi de telle sorte que chaque paramètre X_i soit toujours entre deux valeurs raisonnables précédemment définies par l'auteur.

➤ **2^{ème} étape : Etablissement de l'ordre et calcul du barycentre.**

On ordonne les vecteurs tout en respectant l'ordre croissant des valeurs de la fonction objective pour chaque vecteur.

$$\text{On suppose que : } f(P_0) \leq f(P_1) \dots \leq f(P_n)$$

Pour chaque itération, on calcule le barycentre selon la formule suivante :

$$M = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} P_i \quad (\text{III-24})$$

➤ **3^{ème} étape : mise à jour du pire vecteur**

On suit la même logique que celle dans le cas d'une fonction à deux paramètres, on calcule l'ensemble des vecteurs selon les formule qu'on va citer par la suite, on y effectue également le calcul de la fonction objective tout en suivant les séquences de l'algorithme jusqu'à l'obtention de la solution.

- On calcule la réflexion du pire vecteur $P_n = [X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n + s_n]$ selon la formule suivante :

$$P_n^R = 2 * M + P_n \quad (\text{III-25})$$

- Le vecteur expansion est calculé à partir de la relation qui suit, dans le but d'améliorer le vecteur de réflexion s'il s'avère que l'on s'est déplacé dans le bon sens.

$$P_n^E = 2 * P_n^R - M \quad (\text{III-26})$$

- Dans le cas où le vecteur réfléchi n'a aucun impact dans l'amélioration du pire vecteur, on passe à la contraction qui se calcule à partir de la formule suivante:

$$P_n^c = \frac{3}{2}(M - P_n) \quad P_n^{cc} = \frac{1}{2}(M + P_n) \quad (\text{III-27})$$

- On passe au rétrécissement (shrink) au cas où toutes les opérations mentionnées n'ont pas abouti à l'amélioration désirée.

$$V_i = \frac{1}{2}(P_0 - P_i) \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III-28})$$

Les nouveaux vecteurs du simplexe P_0, V_1, \dots, V_n , on rétablie l'ordre selon la valeur de la fonction objective et on y applique également toutes les étapes jusqu'à l'arrivée à la condition d'arrêt qui peut être un N nombre d'itération ou une valeur de différence entre deux itérations successives.

L'organigramme ci-dessous récapitule l'ensemble des opérations mentionnées précédemment, tout en respectant les conditions et les séquences de l'algorithme, depuis l'initialisation de l'ensemble de départ des vecteurs jusqu'à l'atteinte du résultat.

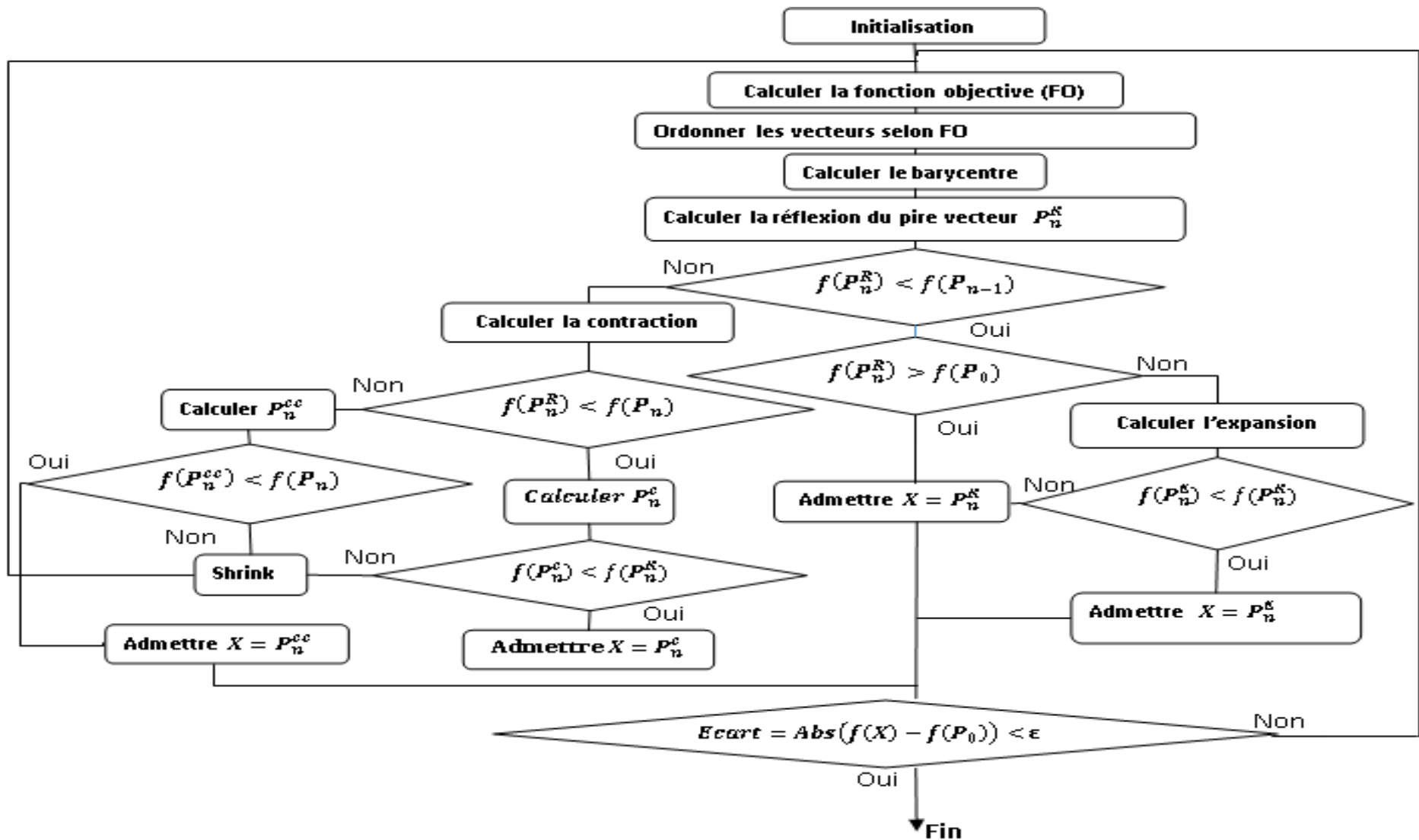


Figure 32: l'organigramme de l'algorithme utilisé

4.1. Principe de fonctionnement de l'algorithme

L'algorithme qu'on a utilisé se base sur deux volets de calculs principaux, Premièrement, le calcul des grandeurs thermodynamique à partir du model de PITZER, ces grandeurs sont essentiellement : le coefficient osmotique, l'activité de l'eau et le coefficient d'activité de chaque composant, ainsi que les constantes d'équilibre; en effet dans un premier temps le programme calcule ces grandeurs à partir des données initiales du simplex, par suite l'algorithme par plusieurs étapes de calculs et comparaison afin d'arriver au résultat recherché.

4.1.1. Vecteurs d'initialisation

Le choix de l'ensemble de vecteurs d'initialisation influence l'algorithme, en termes de temps d'exécution, ainsi que de la convergence vers le résultat final, pour cette raison on a opté pour l'ensemble le plus proche, tout en exécutant le programme pour plusieurs ensembles de vecteurs arbitrairement choisi afin d'augmenter sa précision et de minimiser son incertitude, en effet on a conclu que les vecteurs d'initialisation doivent être choisi de telle sorte que tous les paramètres soient compris dans un domaine de variation raisonnable

4.1.2. Fonction objective

La fonction objective pour l'algorithme de simplex est en fonction de la différence entre les points expérimentaux et ceux obtenus théoriquement.

$$f(X) = Y_{exp} - Y_{the} \quad (III-29)$$

On obtient la fonction théorique par ajustement des points théoriques calculés selon le modèle de PITZER, afin de déterminer ces points qui représentent les limites de solubilité du système ternaire, on utilise une méthode itérative qui consiste à égaliser la constante d'équilibre binaire (K_b) avec celle du ternaire (K_t) qui correspond à la même phase solide.

On calcule K_b à partir de l'équilibre du système binaire, en utilisant un vecteur initial des paramètres de PITZER, ensuite on calcule K_t avec les mêmes paramètres de PITZER, tout en variant les molalités des cations, de l'anion et la quantité d'eau $m_c, m_{c'}, m_a, n_w$. On aura comme sous-fonction objective la formule suivante :

$$\omega = \sum_{i=1}^{Npts} (K_t(m_c, m_{c'}, m_a, n_w) - K_b)^2 \quad (III-30)$$

Avec:

Npts: Nombre de points dans l'isotherme de solubilité

m_c, m_c' : les molalités des cation

m_a : la molalité de l'anion.

n_w : la quantité d'eau

Comme il est indiqué dans l'organigramme une boucle va se répéter jusqu'à ce que la différence entre le meilleur et le pire vecteur soit infinitésimal.

$$GAP = Abs(f(X) - f(P_0)) \quad (\text{III-31})$$

4.2. Discussion

Dans le but de confirmer cette méthode, on a opté de l'appliquer sur plusieurs systèmes ternaires dont on connaît les points expérimentaux de l'isotherme ainsi que les paramètres de PITZER, ces derniers ont pour objectif, la comparaison entre les données de la bibliographie et les résultats trouvés.

On a pris comme exemple pour cette confirmation, le système ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, son isotherme a été déjà établis à $T=25^\circ\text{C}$ [81].

La figure ci-dessous représente les limites de solubilité calculées à partir de la méthode développée, c'est une représentation triangulaire des fractions massiques.

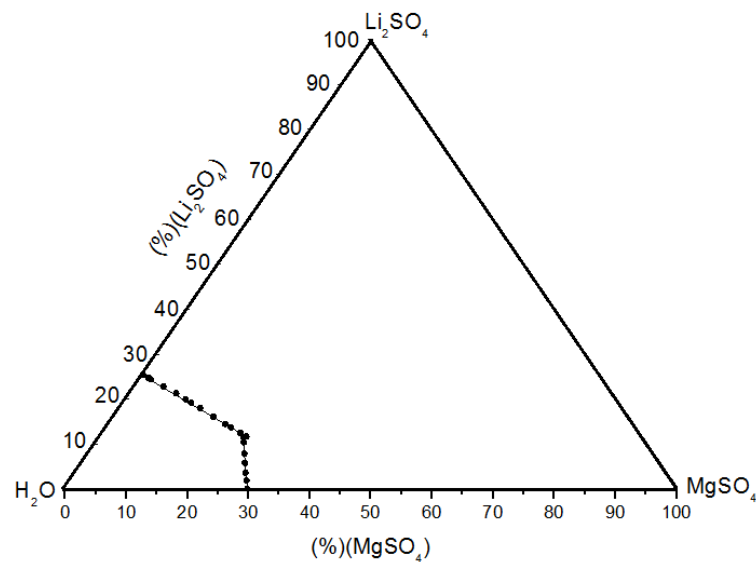


Figure 33 : plot of masse fraction Li_2SO_4 against MgSO_4 , calculated using the Nelder Mead Simplex.

On remarque que la courbe isothermique déterminée est identique à celle d'un travail de la bibliographie, où l'on a étudié expérimentalement le comportement du système dans le but d'établir son isotherme [81].

Tableau 3: Paramètres ternaires de PITZER calculées et de bibliographie pour $Li_2SO_4 + MgSO_4 + H_2O$

Paramètres binaires		β^0	β^1	β^2	C^φ	référence
Calculé	Li_2SO_4	0.135	1.249		-0.001	
Littérature		0.141275	1.28459		-0.0063125	[82]
		0.1308	1.2913		-0.000894	[89]
		0.136275	1.2705		0.00399338	[90]
		0.1339	1.282		-0.00333	[91]
Calculé	$MgSO_4$	0.209	3.310	-58.51	0.037	
Littérature		0.208097	3.5178	-30.21	0.03986	[82]
		0.2210	3.343	-37.23	0.025	[83-85]
		0.215	3.365	-32.74	0.028	[86]
		0.220933	3.71015	-35.2046	0.0246099	[87]

Tableau 4: Paramètres ternaires de PITZER calculées en comparaison avec la bibliographie de $Li_2SO_4 + MgSO_4 + H_2O$

Paramètres ternaires	$\theta_{Li,Mg}$	ψ_{Li,Mg,SO_4}	Références
Calculé	-0.117	0.037	
littérature	-0.0743	0.04165	[88]

Tableau 5: comparaison des constantes d'équilibre calculé et celle de la bibliographie

sels	Li_2SO_4, H_2O	$MgSO_4, 7H_2O$	Références
Calculé (Ks)	2.302	0.015	
Littérature(Ks)	2.8558398	0.0266499	[48]
		0.01634	[92]

L'algorithme élaboré pour déterminer les paramètres de PITZER a pu donner un succès, en outre l'écart entre les résultats et les valeurs de la littérature, est relativement petit. Cependant la méthode permet de faire une estimation raisonnable des paramètres d'interaction binaires et ternaires. En réalité le choix du vecteur d'initialisation est très important pour la convergence des calculs, pour cette raison dans nos calculs on essaie toujours de respecter les limites de domaines de variations de chacun des paramètres, sinon le programme pourrait se perdre dans le calcul sans arriver à aucun résultat, un autre point fort de la méthode qu'on ne peut pas ignorer, c'est que moins de variables à déterminer, plus de précision dans les résultats, c-à-d, dans notre

application si l'on connaît les paramètres binaires d'un des deux sels, on déduit ceux de l'autre sels ainsi que les paramètres ternaire avec une incertitude plus ou moins nulle.

5. Conclusion

Afin d'améliorer un travail précédemment élaboré [93], on a établi un algorithme basé essentiellement sur la méthode Simplex NELDER MEAD, qui a pour objectif principal la recherche des paramètres de Pitzer tout en minimisant la différence entre les données expérimentales et théoriques.

Le modèle de Pitzer étant la base du calcul établi dans cet investissement, les paramètres d'interaction de Pitzer sont déterminés en utilisant la méthode NELDER MEAD, qui est une méthode d'optimisation efficace dans le cas de fonctions objectives similaires à celle étudiée dans le présent travail. Les calculs ont convergé pour plusieurs systèmes ternaires ce qui indique que la méthode est applicable, et efficace dans un premier temps pour des solutions à base de sels métalliques. Ici on a choisi comme exemple de validation de la méthode le système ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Chapitre IV: élaboration du diagramme quaternaire (Zn(SO₄)-Cu(SO₄)-Ni(SO₄)-H₂O)

1. Introduction

L'étude des équilibres entre phases d'un système quaternaires fait appel à des techniques d'analyse qui feront l'objet d'une partie du chapitre présent. Ces techniques, se manifestant généralement en plusieurs étapes, sont des moyens rapides et sûrs pour l'établissement d'une isotherme. Les techniques expérimentales mises en œuvre sont : l'étude conductimétrique du mélange, qui se base sur le fait d'augmenter le volume du solvant et mesurer à chaque fois sa conductivité, la méthode des ensembles et restes qui repose sur la séparation des phases (liquide-solide) et les faire passer par un ensemble de techniques d'analyse à savoir, le dosage des éléments constitutifs du système à partir du titrage volumétrique, la spectrométrie à plasma à couplage inductif, dont l'objectif est de doser un élément chimique en passant par un ensemble d'étapes. L'analyse thermogravimétrique, qui a été également une méthode de confirmation d'existence de phase, dans le présent travail.

On a également introduit le résultat du travail expérimental établis à l'aide des techniques citées, tout en détaillant les différentes étapes par lesquelles on est passé, afin de pouvoir tracer qualitativement ainsi que quantitativement le diagramme des phases quaternaire du système étudié (ZnSO₄-CuSO₄-NiSO₄-H₂O) à une température de 298K.

2. Produits utilisés

L'élaboration des diagrammes de phases quaternaire est une étude expérimentale qui requiert tout un investissement en termes de temps, de moyens et de réflexion, en effet, ce travail nous a permis et exigé à la fois, de passer par plusieurs étapes d'étude, en accordant à chacune la durée qu'il lui faut.

A pression et température constantes, un état d'un système d'ordre n est défini par n-1 variables ; le diagramme d'équilibre correspondant est donc représenté dans un espace à n-1 dimensions, dans lequel le liquidus constitue un sous-ensemble d'ordre n-2.

Particulièrement, le système quaternaire A-B-C-H₂O est défini par trois paramètres donc, il sera représenté dans un repère tridimensionnel, avec une base triangulaire. Le plan

perpendiculaire à la base, en passant par chaque axe représente une isotherme d'un ternaire de type (A-B-H₂O, A-C-H₂O et B-C-H₂O). Alors que l'axe horizontal représente la teneur en eau.

Pratiquement on a opté pour l'élaboration de diagramme de phase du système quaternaire ZnSO₄-CuSO₄-NiSO₄-H₂O à une température et pression constantes (T=25°C P=P atm).

2.1. Sulfates de cuivre

Le sulfate de cuivre est une association d'ions sulfate (SO₄²⁻) et d'ions cuivre (Cu²⁺) en des proportions identiques. Lorsqu'il est anhydre (CuSO₄) ce sont ses seuls constituants mais lorsqu'il est hydraté (CuSO₄, 5H₂O) ces ions sont associés à des molécules d'eau (5 fois plus de molécules d'eau que d'ion cuivre ou sulfate).

La masse molaire du sulfate de cuivre dépend de son degré d'hydratation, en effet dans le cas du CuSO₄ ; M= 159.6g/mol et il se caractérise par une couleur blanche. Tandis que le sulfate de cuivre penta hydraté a une masse molaire qui vaut 249,6 g/mol, alors que sa couleur est bleue.

D'après une recherche dans la bibliographie on a pu regrouper dans le tableau suivant les valeurs de solubilités, et les températures correspondantes, ainsi que les phases présentes dans le liquidus.

Tableau 6: limites de solubilités en fonction de la température pour CuSO₄

Température	Pourcentage massique %	Références
0 °C	12.87	[94]
10°C	14.46	[96]
20°C	16.9	[96]
30°C	19.40	[69]
40°C	23	[95]
50°C	25	[96]
60°C	29	[96]
70°C	32.5	[96]
80°C	36.33	[96]
90°C	40.31	[96]
100°C	43.5	[96]

Les sulfates de cuivre commencent à se décomposer en formant l'oxyde de cuivre à partir d'une température de 600°C. Afin de déterminer le degré d'hydratation pour les échantillons binaires, une étude préalable a été entamée, qui consiste à faire un étalonnage de chaque sel

métallique de base, en le faisant passer par l'appareil de l'analyse thermogravimétrique, ce qui nous donne une idée sur les températures de dégradation du sel, jusqu'à l'atteinte de l'anhydre ; par la suite une comparaison avec les courbes de dégradation des échantillons, est suffisante pour déterminer les phases.

Ci-après la courbe de dégradation thermique des cuivres penta-hydraté ;

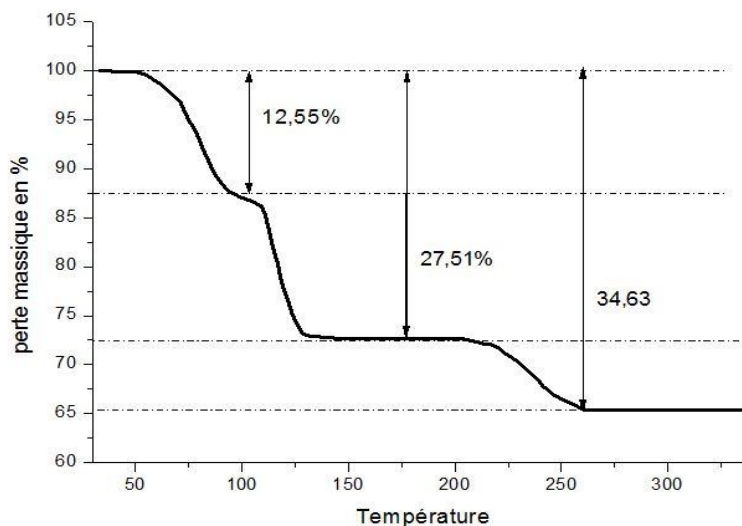


Figure 34: courbe de dégradation thermique de $\text{CuSO}_4,5\text{H}_2\text{O}$

2.2. Sulfates de Zinc

Le sulfate de zinc est un composé chimique cristallin anhydre, à base de cations zinc et d'anions sulfates, de formule brut ZnSO_4 . On le trouve également dans la nature sous des formes hydratés, à savoir, l'heptahydrate ($\text{ZnSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$), le monohydrate ($\text{ZnSO}_4,\text{H}_2\text{O}$), l'hexahydrate ($\text{ZnSO}_4,6\text{H}_2\text{O}$) et le tétrahydrate ($\text{ZnSO}_4,3\text{H}_2\text{O}$). Ces composées se différencient en termes de plusieurs caractéristiques chimiques et physiques, comme la densité, la masse molaire, le système cristallin etc...en effet : le tableau ci-après englobe ces les masses molaires, pour les cinq variétés ; Identiquement à tous les sels la masse molaire de la variété de sulfate de Zinc dépend de son degré d'hydratation.

Tableau 7: la masse molaire en fonction du degré d'hydratation pour ZnSO_4

Variété	Masse molaire g/mol
ZnSO_4	161,44

ZnSO₄,H₂O	181,47
ZnSO₄,3H₂O	215,53
ZnSO₄,6H₂O	269,53
ZnSO₄,7H₂O	287,55

Les valeurs de solubilité pour les sulfates de Zinc anhydre, sont regroupées dans le tableau ci-dessous après avoir fait une recherche bibliographique.

Tableau 8:limites de solubilités en fonction de la température pour ZnSO₄

Température	Pourcentage massique	références
0 °C	29.1	[96]
10°C	32.07	[96]
20°C	35.15	[96]
30°C	38.35	[96]
40°C	41.32	[96]
50°C	42.92	[96]
60°C	42.12	[96]
70°C	41	[96]
80°C	40	[96]
90°C	38.8	[96]
100°C	37.55	[96]

Le vitriol blanc (ZnSO₄,7H₂O) se déshydrate progressivement par chauffage thermique de plus en plus vigoureux. On obtient le sulfate de zinc anhydre, qui se décompose enfin au rouge vif en ZnO en perdant les gaz anhydride sulfureux SO₂, anhydride sulfurique SO₃ et oxygène O₂.

2.3. Sulfates de Nickel

Le sulfate de nickel est un composant cristallin chimique à base de cations de nickelII (Ni²⁺) et d'anions de sulfate (SO₄)²⁻ ; il se présente sous la forme de cristaux bleus ou verts émeraude. Comme la majorité des sels métalliques, on trouve des variétés de sulfates de nickel sous plusieurs formes, ces sels se diffèrent dans leurs degrés d'hydratation et leurs structures cristallines.

Le sulfate de nickel anhydre, a une masse molaire de 154,75 g/mol, et une masse volumique de 3,68 g/cm³.NiSO₄, a une haute température de fusion rarement rencontrée en laboratoire. Il est produit par déshydratation d'une forme hydratée à plus de 330°C et il se décompose lui-même à plus haute température en oxyde de nickel [97].

Il peut également se présenter sous forme hydratée ; hexahydratée $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dont la masse molaire est 262,756g/mol et heptahydratée $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, d'une masse molaire qui vaut 280,756g/mol, ce dernier est un composé soluble dans l'eau ainsi que l'éthanol, et il commence à se décomposer à partir d'une température de 100°C, tout en générant l'hexahydrate puis le sulfate de nickel anhydre.

3. Elaboration des isothermes à T=25°C

La détermination des équilibres solide-liquide des ternaires a été entreprise dans le cadre d'une étude systématique des systèmes basés sur les systèmes binaires eau – sulfates. Dans ce travail, nous avons délimité expérimentalement les domaines d'existence des phases solides stables à une température de 25 °C, des systèmes ternaires $\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{-Cu}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{-Ni}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{-Ni}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$.

Les isothermes ont été établies par une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité [98-100]. En effet, on suit pour un ensemble de mélanges polyphasés (liquide + solides) de composition globale convenablement choisie, la variation de la conductivité de la phase liquide en fonction de la dilution du mélange initial. La méthode des ensembles et des restes est utilisée aussi pour déterminer la composition du liquide et la nature des phases solides en équilibre, elle consiste à doser la solution saturée (Li) ainsi que le résidu (Ri) d'un mélange de composition donnée (Ensemble Ei). Les points Ei, Li et Ri sont alignés avec le point représentatif du solide S. Pour bien illustrer les résultats expérimentaux, deux modes de représentation ont été utilisés: le système de coordonnées triangulaire et le système de coordonnées de Jänecke.

- Représentation triangulaire

La représentation triangulaire se base dans un premier temps sur les coordonnées rectangulaires, ces dernières sont calculées comme suite :

$$W(C1(\text{SO}_4)) = 100 \frac{m(C1(\text{SO}_4))}{m_t} \quad (\text{IV-1})$$

$$W(C2(\text{SO}_4)) = 100 \frac{m(C2(\text{SO}_4))}{m_t} \quad (\text{IV-2})$$

$$m_t = m(C1(\text{SO}_4)) + m(C2(\text{SO}_4)) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{IV-3})$$

Les coordonnées triangulaires ne sont qu'une conversion à partir d'un repère orthogonal vers un repère triangulaire d'un angle de 45°.

$$X_{\text{tri}} = X_{\text{rec}} + 0.5 * Y_{\text{rec}} \quad \text{et} \quad Y_{\text{tri}} = Y_{\text{rec}}$$

- Représentation Janecke.

Dans ce mode, on introduit les fractions des sels dans l'axe des abscisses, alors que la fraction d'eau dans l'axe des ordonnées ; les fractions se calcule de la manière ci-après :

$$X(C1(SO_4)) = 100 \frac{n(C1(SO_4))}{n_t} \quad (IV-4)$$

$$Y(C2(SO_4)) = 100 \frac{n(C2(SO_4))}{n_t} \quad (IV-5)$$

$$Z(H_2O) = 100 \frac{n(H_2O)}{n_t} \quad (IV-6)$$

$$n_t = n(C1(SO_4)) + n(C2(SO_4)) \quad (IV-7)$$

Cette procédure a été entamée pour trois systèmes ternaires, ainsi que deux coupes isopléthiques, comme il sera introduit dans les paragraphes qui suivent.

3.1. Système Zn(SO₄)-Cu(SO₄)-H₂O

3.1.1. Données expérimentales

La représentation isothermique du système ternaire, Zn(SO₄)-Cu(SO₄)-H₂O, a été établie sur la base des résultats expérimentaux qui ont été obtenus selon les techniques de mesure ainsi que d'analyse précédemment citées, les deux modes de représentation ont été exploités comme illustrent les figures (35 et 36).

Les points expérimentaux représentent les limites de solubilités pour plusieurs mélanges préalablement et convenablement choisis, en effet chaque point a été élaboré en passant par la méthode de mesure de conductivité.

Tableau 9: limites de solubilités pour le système ternaire CuSO₄-ZnSO₄- H₂O

X(Cu(SO ₄)), %	X(Zn(SO ₄)),%	Domaines limites
0	35,5142175	Zn ₇ + Liq
2,517868543	31,8789039	--
5,035737087	28,33680346	Cu ₅ + Zn ₇ + Liq
7,613554881	24,99148639	Cu ₅ + Liq
8,543454714	22,32064052	--
9,336330073	19,70131774	--
10,87650697	15,30091003	--
12,33395891	11,56748799	--
13,81719219	8,330495463	--
15,41056892	5,419840422	--
16,82996342	2,630682778	--
18,48377486	0	--

3.1.2. Courbe isothermique

Pour le système présent on a trouvé un seul point invariant (point eutectique), dont les fractions massiques, sont dans le tableau ci-dessous;

Tableau 10: point invariant pour le système ternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$X(\text{Cu}(\text{SO}_4))\%$	$X(\text{Zn}(\text{SO}_4))\%$	Domaines limites
7,61355488	24,9914864	$\text{Cu}_5 + \text{Zn}_7 + \text{Liq}$

L'ensemble des points expérimentaux nous a permis de de tracer la courbe isotherme du système étudié, comme le montre la figure ci-après (Figure 35) ;

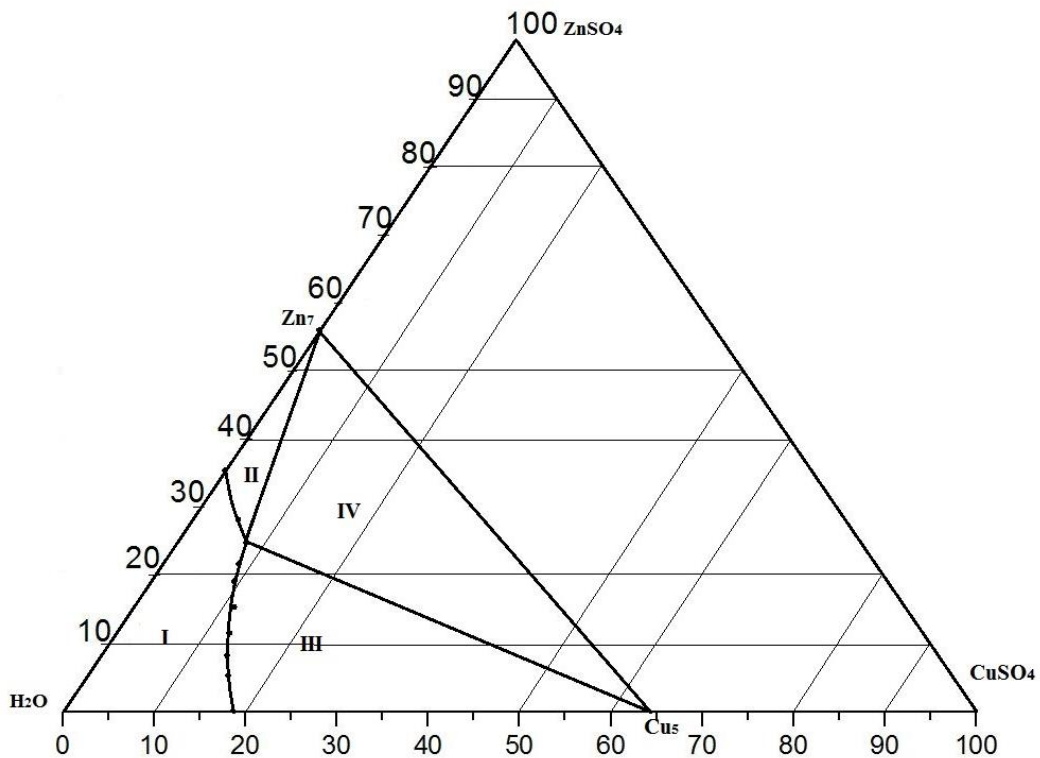


Figure 35: coupe isothermique avec phases existante pour $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

- Le domaine I représente la phase liquide
- Le domaine II représente un équilibre solide-liquide ; en effet la solution saturée en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est en équilibre avec la phase solide.
- Le domaine III représente également un équilibre solide-liquide, sauf que la solution est saturée cette fois en $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- Le domaine IV est un domaine d'équilibre entre les deux phases solides $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et leurs solutions saturées.

3.1.3. Représentation de Janecke

Afin d'établir la représentation de Janecke, on met dans l'axe des abscisses les fractions molaires des deux sels composant le système ternaire, et dans l'axe des coordonnées la fraction molaire de l'eau (Figure 36)

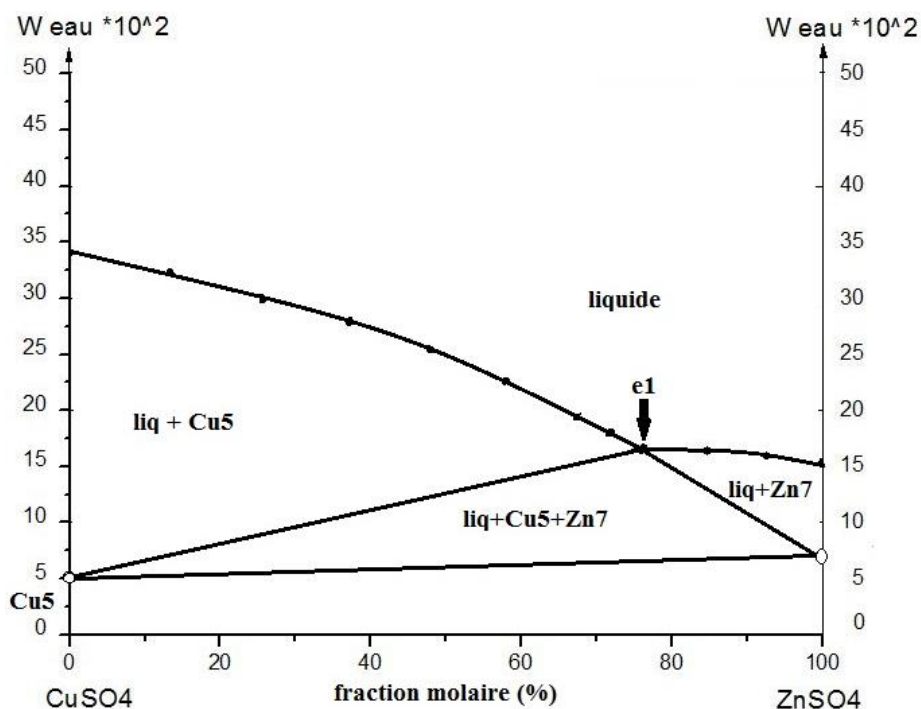


Figure 36: Représentation de Janecke pour le système $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les coordonnées de Janecke pour le point invariant (point caractéristique e_1) de l'isotherme étudié sont indiquées comme suite ;

$$X (\text{ZnSO}_4) \% = 76.2433$$

$$X (\text{CuSO}_4) \% = 23.7566$$

$$Z_{\text{eau}} = 1667.7004$$

3.2. Système $\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{-Ni}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$

3.2.1. Données expérimentales

Egalement pour le système ternaire $\text{Zn}(\text{SO}_4)\text{-Ni}(\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$, la même étude a été élaborée selon les mêmes étapes et procédures; selon la méthode de mesure de conductivité on a pu établir l'ensemble des points expérimentaux qui illustre la limite de solubilité des mélanges étudiés.

Tableau 11: limites de solubilités pour le système ternaire $\text{NiSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

$W(\text{Zn}(\text{SO}_4))\%$	$W(\text{Ni}(\text{SO}_4))\%$	Domaines limites
-------------------------------	-------------------------------	------------------

0	28,0457143	Ni ₆ + Liq
4,12703445	24,3148624	Ni ₆ + Liq
8,03297777	21,0342857	----
11,7351327	17,9248696	----
15,3793762	15,1015385	----
19,0613032	12,4779661	----
24,0989333	10,5171429	Ni ₆ + Zn ₇ + Liq
26,2410607	7,362	Zn ₇ + Liq
28,7901923	4,71168	----
31,8789039	2,31874016	----
35,5142175	0	----

3.2.2. Courbe isothermique

Un seul point invariant a été trouvé dans cette isotherme, dont les pourcentages massiques sont représentés dans le tableau ci-dessous ;

Tableau 12: point invariant pour le système ternaire NiSO₄-ZnSO₄-H₂O

<i>X(Zn(SO₄))%</i>	<i>X(Ni(SO₄))%</i>	<i>Domaines limites</i>
24.0989333	10.5171429	Ni ₆ + Zn ₇ + Liq

L'exploitation des couples de limites de solubilités nous a permis de tracer l'isotherme du système ternaire étudié, comme il est montré dans la figure ci-après (Figure 37).

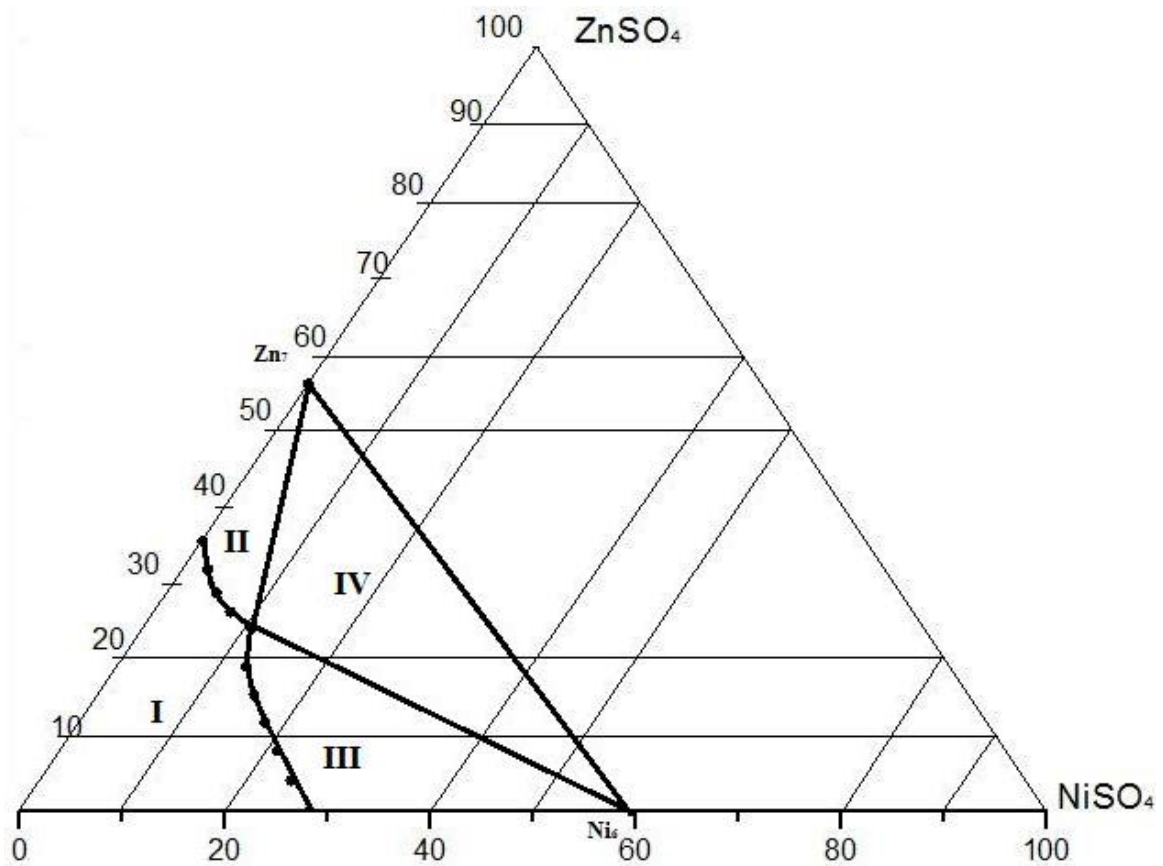


Figure 37: coupe isothermique avec phases existante pour NiSO₄-ZnSO₄-H₂O

- Le domaine I représente la phase liquide
- Le domaine II représente un équilibre solide-liquide ; en effet la solution saturée en ZnSO₄·7H₂O est en équilibre avec la phase solide.
- Le domaine III représente également un équilibre solide-liquide, sauf que la solution est saturée cette fois en NiSO₄·6H₂O.
- Le domaine IV est un domaine d'équilibre entre les deux phases solides NiSO₄·6H₂O, ZnSO₄·7H₂O et leurs solutions saturées.

3.2.3. Représentation de Janecke

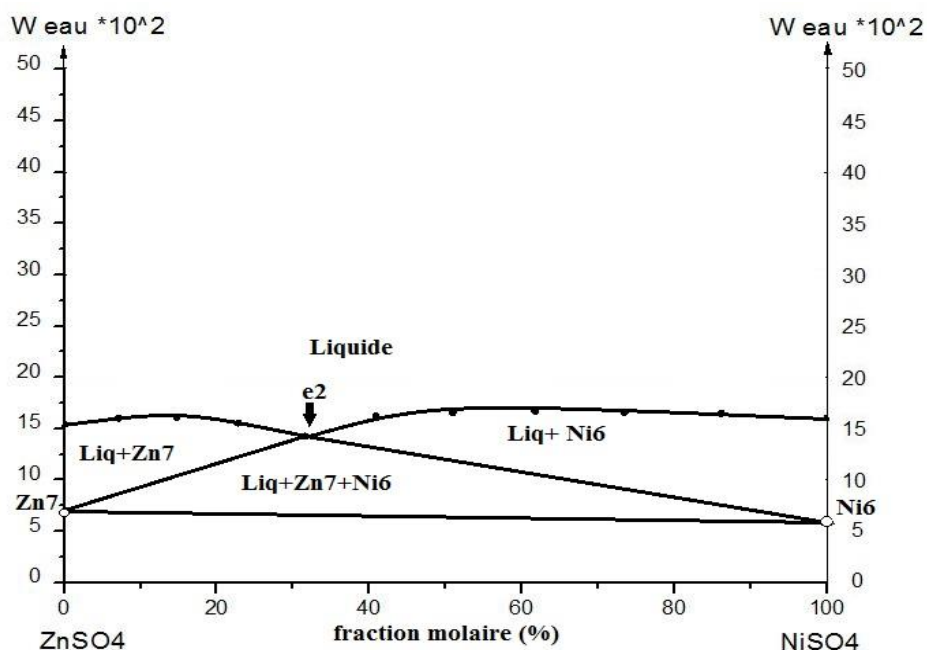


Figure 38: Représentation de Janecke pour le système NiSO₄-ZnSO₄-H₂O

Les coordonnées de Janecke pour le point invariant (point caractéristique e2) de l'isotherme étudié sont indiquées comme suite ;

$$X(\text{ZnSO}_4) \% = 68.4731$$

$$X(\text{NiSO}_4) \% = 31.5268$$

$$Z_{\text{eau}} = 1425.4799$$

3.3. Système Cu(SO₄)-Ni(SO₄)-H₂O

3.3.1. Données expérimentales

Le même travail a été entamé pour le système ternaire Cu(SO₄)-Ni(SO₄)-H₂O, toujours à travers la mesure de conductivité on a pu établir l'ensemble des points expérimentaux qui illustre la limite de solubilité des mélanges étudiés, pour en donner les résultats ci-après :

Tableau 13: limites de solubilités pour le système ternaire NiSO₄-CuSO₄-H₂O

$X(\text{Ni}(\text{SO}_4))\%$	$X(\text{Cu}(\text{SO}_4))\%$	Domaines limites
28,04571429	0	Ni6 + Liq
26,64342857	1,522710976	---
25,767	3,997116313	---

27,18276923	5,622317451	Ni ₆ + Cu ₅ + Liq
24,54	6,661860521	Cu ₅ + Liq
21,36423529	8,150982284	---
19,44679245	9,05007467	---
15,36417391	11,12241061	---
11,68571429	12,68925813	---
8,725333333	14,21196911	---
3,799741935	16,50422219	---
0	18,48377486	---

3.3.2. Courbe isothermique

Un seul point invariant a été trouvé dans cette isotherme, dont les pourcentages massiques sont représentés dans le tableau ci-dessous ;

Tableau 14: point invariant pour le système ternaire NiSO₄-CuSO₄-H₂O

X(Cu(SO ₄))%	X(Ni(SO ₄))%	Domaines limites
5,622317451	27,18276923	Ni ₆ + Cu ₅ + Liq

L'exploitation des couples de limites de solubilités nous a permis de tracer l'isotherme du système ternaire étudié, comme il est montré dans la figure ci-après.

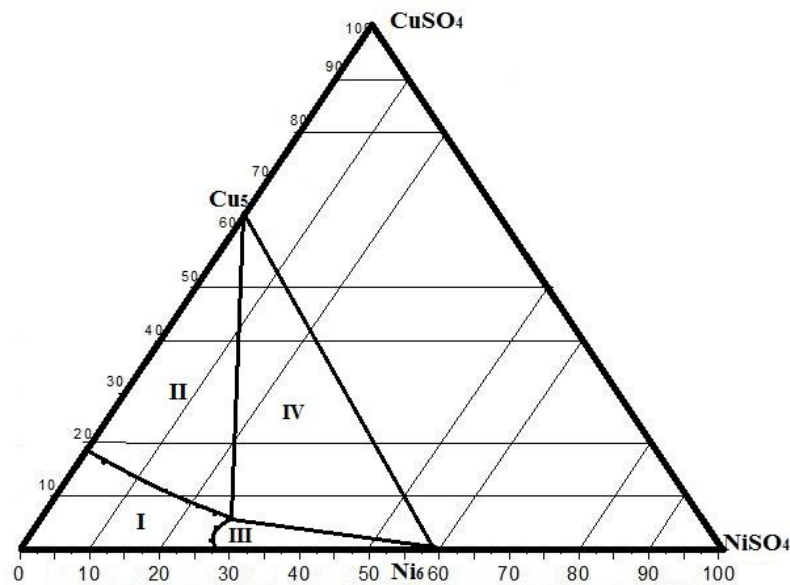


Figure 39: coupe isothermique avec phases existante pour NiSO₄-CuSO₄-H₂O

- Le domaine I représente la phase liquide
- Le domaine II représente un équilibre solide-liquide ; en effet la solution saturée en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est en équilibre avec la phase solide.
- Le domaine III représente également un équilibre solide-liquide, sauf que la solution est saturée cette fois en $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Le domaine IV est un domaine d'équilibre entre les deux phases solides $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et leurs solutions saturées.

3.3.3. Représentation de Janecke

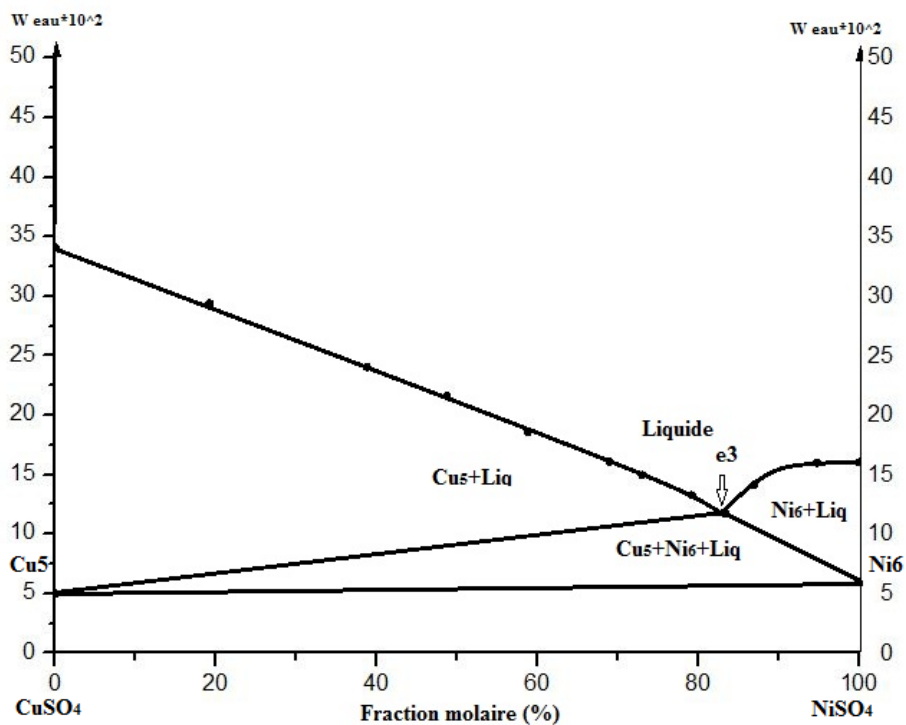


Figure 40: Représentation de Janecke pour le système $\text{NiSO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les coordonnées de Janecke pour le point invariant (point caractéristique e_3) de l'isotherme étudié sont indiquées comme suite ;

$$X (\text{CuSO}_4) \% = 16.7024$$

$$X (\text{NiSO}_4) \% = 83.2975$$

$$Z_{\text{eau}} = 1186.0009$$

4. Exploitation de l'algorithme de Simplex dans la confirmation des résultats expérimentaux

Théoriquement, on a opté de confirmer nos résultats expérimentales en passant par la détermination des paramètres de PITZER pour les systèmes étudiés, en effet ces derniers sont bien présent dans la bibliographie selon plusieurs auteurs qui l'ont établis avec des méthodes différentes. Comme on a vu dans le chapitre 3, on s'est basé sur l'algorithme d'optimisation en adoptant le simplex de Nelder Mead [101].

L'en jeu dans cette partie est de faire une comparaison entre les paramètres de la bibliographie et ceux établis à l'aide de la méthode développée, les tableaux regroupant l'ensemble des résultats obtenus seront représentés ci-après pour les trois systèmes ternaire étudiés ;

Tableau 15: les paramètres de PITZER calculés et de pour bibliographie (CuSO₄-ZnSO₄)

Sels		β^0	β^1	C^φ	β^2	Références
Calculés	(Cu(SO ₄))	0.195	2.4	-0.002	-50.12	
Bibliographie		0.2358	2.485	-0.012	-47.35	102
		0.2340	2.527	0.0044	-48.33	103
		0.21757	2.62597	0.013756	-56.2413	104
Calculés	Zn(SO ₄)	0.14	2.88	0.05	-32.70	
Bibliographie		0.1949	2.883	0.02896	-32.81	105

En ce qui concerne les paramètres d'interaction ternaire, dont on ne se dispose nullement, on s'est éventuellement basé sur l'approche développée, et on a réussi à les établir comme sera indiqué ci-après

Tableau 16: Paramètres ternaires de PITZER calculés

Paramètres	$\theta_{Cu,Zn}$	ψ_{Cu,Zn,SO_4}
	0.314	-0.025

L'objectif principal de cette partie est de pouvoir confirmer le travail expérimental, en effet, on a vu précédemment dans le chapitre III que l'algorithme se base essentiellement sur la coupe isothermique, en particulier les point expérimentaux des limites de solubilité, ces derniers ont été le point de départ pour déterminer numériquement les paramètres d'interaction de PITZER, la

comparaison entre les résultats trouvés et les données de la bibliographie, nous a permis de conclure que le travail expérimental a été bien élaboré avec une marge d'erreur infinitésimale.

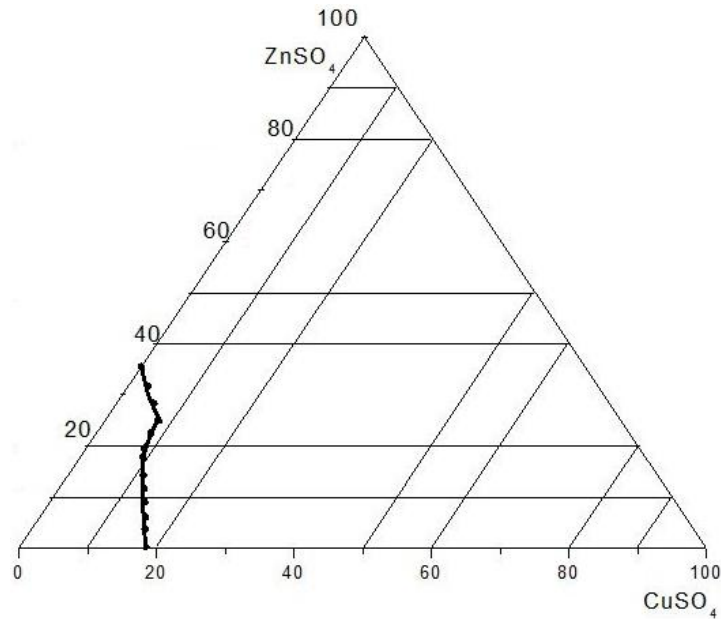


Figure 41: l'isotherme théoriquement élaboré

La figure ci-dessus (Figure 41) illustre les limites de solubilité calculées à partir de la méthode développée, dans une représentation triangulaire des fractions massiques, la méthode de simplex nous a délivrés des résultats plus ou moins exacts par rapport aux résultats établis expérimentalement, comme il sera indiqué dans le tableau suivant.

Tableau 17 : limites de solubilité expérimentales en comparaison avec celle théoriques

<i>Point expérimentaux</i>		<i>Points théoriques</i>	
X(Cu(SO₄)), %	X(Zn(SO₄)), %	X(Cu(SO₄)), %	X(Zn(SO₄)), %
0	35,5142175	0	35,5
2,517868543	31,8789039	2,97	31,62
5,035737087	28,33680346	5,5	28,3
7,613554881	24,99148639	7,7	25
8,543454714	22,32064052	8,3	22,5
9,336330073	19,70131774	9,2	19,5
10,87650697	15,30091003	11	14,2
12,33395891	11,56748799	12,4	11,6

13,81719219	8,330495463	13,8	9
15,41056892	5,419840422	15,4	6
16,82996342	2,630682778	16,5	3,7
18,48377486	0	18,28	0

5. Identification des phases

5.1. Conductimétrie

Faire recourt à une méthode aussi synthétique et précise que la mesure de conductivité nous fait gagner en termes de durée totale de l'étude, en effet l'évaluation de l'évolution d'une propriété du système (conductivité, indice de réfraction..) se traduit par une nouvelle loi de variation de la composition. Le choix de la mesure de conductivité semble particulièrement bien adapté à l'étude des diagrammes des équilibres entre phases.

5.1.1. Principe de la méthode

La méthode consiste pratiquement à ajouter progressivement des petites quantités du solvant au mélange salin saturée afin de l'écartier de son état d'équilibre, tout en évaluant, après chaque addition et une fois l'équilibre est atteint, la conductivité de la solution.

Après avoir tracé la courbe de la conductivité en fonction du volume ajouté, on déduit les changements de phases qui sont manifesté par des points anguleux, ainsi que les équilibres invariants qui sont traduites dans la courbe par des paliers (Figure 43).

5.1.2. Outils et conduite d'une manipulation

On prépare initialement un mélange de composition bien définie et pesé à l'avance, on le met dans une jaquette thermostatique, équipée d'une micro-burette automatique à piston de type Tacussel, pour l'introduction du solvant, ainsi que d'un thermomètre et un barreau aimanté qui permet l'agitation dans la jaquette. (Voir figure 42)



Figure 42: montage de la conductimétrie

Le montage se compose également d'un cryothermostat de type JULABO EP 50, qui peut assurer une température variant entre -75°C et 100°C , d'une cellule de mesure du type Tacussel, et d'un conductimètre de type konduktometer 703 duKnick.

Après avoir mis le mélange saturé en équilibre, on laisse décanter la solution afin de mesurer la conductivité électrique, cette étape se reproduit jusqu'à ce qu'on atteigne la disparition totale de la phase solide.

La courbe permet de déterminer la composition de la solution saturée mais ne donne pas d'informations sur la composition des phases solides en équilibre avec le liquide, par conséquent on fait recours à la méthode des ensembles et des restes à travers le dosage des éléments constitutifs du système :

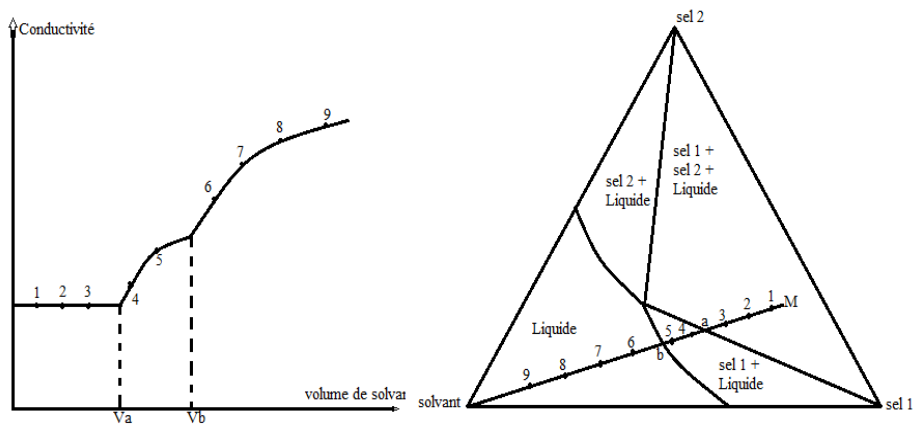


Figure 43: courbe qualitative de la conductivité en fonction du volume ajouté et son interprétation sur la coupe isotherme

Des fois on peut bien se baser sur les brisures successives observés sur la courbe de conductivité afin de déduire la composition des phases solides comme il est clair dans la figure 43, cependant en pratique ce n'est pas toujours aussi clair et précis pour cette raison on fait recours à d'autres méthodes d'identification de phases à savoir celle ensembles et restes [106,107].

5.2. Méthode des ensembles et restes

5.2.1. Principe de la méthode

C'est une méthode pratique, qui sert à déterminer à la fois, la composition de la phase liquide et la nature de la phase solide, tout en se basant sur le dosage.

Le principe de cette méthode repose essentiellement sur le choix convenable du mélange à analyser, représenté par le point E dans le diagramme d'équilibre, en maintenant toujours la température constante. Après que l'équilibre solide-liquide soit atteint, en procédant par dosage, on analyse la solution (point L), ainsi que le résidu (reste solide ; point R). L, E et R sont des points alignés.

A ce niveau d'étude on est face à trois cas :

- 1^{er} cas : Si les droites passant par les points obtenus, pour une série de mélange, convergent à un point S, ce dernier correspond au domaine de cristallisation d'un solide stœchiométrique. (Voir figures (44)).

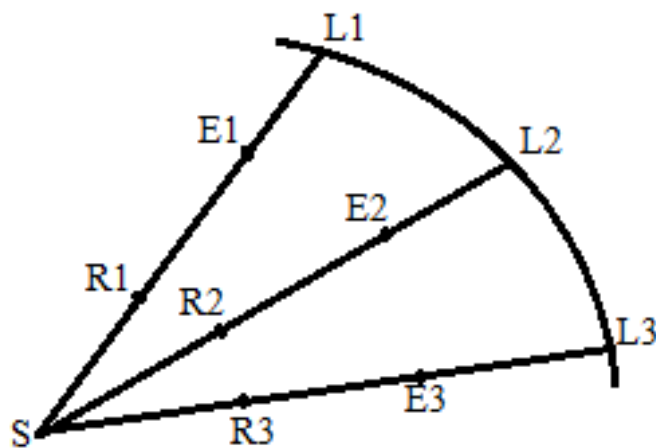


Figure 44: convergence des mélanges vers un solide

- 2^{ème} cas : dans le cas où les droites ne convergent pas vers un seul point, on déduit que le solide S n'a pas une composition constante. (Voir figure 45)

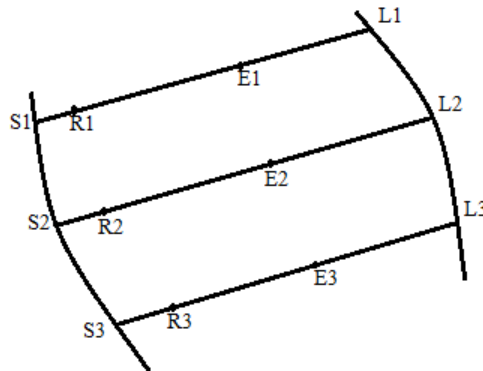


Figure 45: composition contenant plusieurs solides

- 3^{ème} cas : on déduit que la solution saturée est invariante si toutes les droites convergent vers un point I (Voir figure 46).

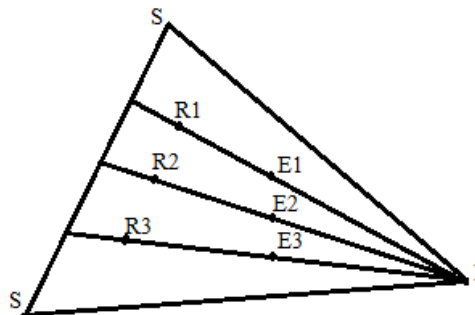


Figure 46: convergence vers un point invariant

5.2.2. Outils et conduite de la manipulation

Pour chaque ensemble de points (E, R, et L), on prépare un mélange par pesée des constituants à étudier, on l'introduit dans la jaquette thermostatique (voir figure 42), en assurant l'agitation énergétique jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, on laisse décanter la solution pour une durée de 1 à trois jours, ça dépend de la vitesse de précipitation du système étudié. Juste après on prélève à l'aide d'une seringue la partie liquide du mélange, et on sèche rapidement le résidu du mélange. Les deux échantillons sont pesés en vue d'être analysé selon le protocole de dosage adéquat.

5.3. Dosage gravimétrique

Le dosage gravimétrique est une technique d'analyse chimique, qui sert généralement à déterminer la concentration d'une espèce (A) en solution, tout en provoquant une réaction entre l'espèce à titrer, et un élément qu'on appelle le titrant (B), on détermine la quantité nécessaire pour la consommation totale de l'élément analysé à travers une réaction bien définie à l'avance, ainsi on peut déduire la concentration de cette espèce[108].

Cette méthode a été mise en œuvre pour quelques échantillons dans nos travaux expérimentaux, vu qu'elle est plus ou moins rapide, et non coûteuse par rapport à d'autres méthodes, cependant elle n'a pas toujours été efficace, car on a été face à des échantillons qui contiennent plusieurs ions métalliques à la fois, ce qui a rendu la méthode plus délicate et demande plus de produits chimiques.

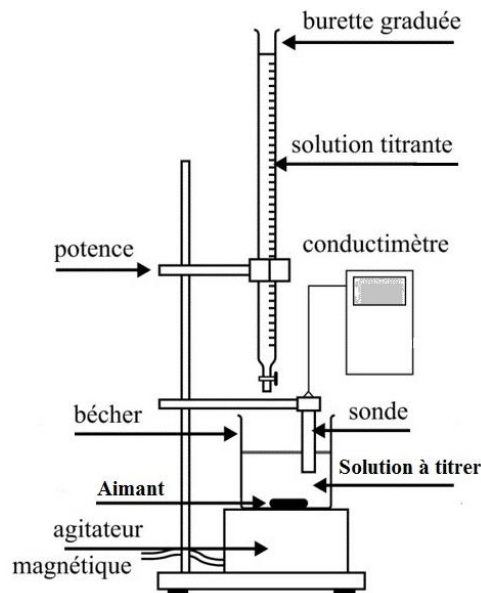


Figure 47: schéma descriptif de la méthode conductimétrique

5.3.1. Dosage des ions de Nickel

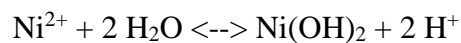
Cette expérience a été entamée pour une solution aqueuse contenant les ions de Nickel, le but principal est de déterminer la composition de la phase solide dans un mélange binaire après avoir passé par une cellule liée à un thermostat mis à 25°C, l'élément de départ était les sulfates de Nickel hexa-hydratés ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), après avoir séparé qualitativement la phase liquide de la phase solide, on a séché cette dernière à l'étuve, on en a pris 2 g pour l'analyser afin de déterminer sa nature, puisque il s'agit d'un mélange binaire on connaît à l'avance que c'est une poudre de

sulfate de Nickel, mais ce dont on n'est pas conscient c'est le degré d'hydratation de cette élément ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

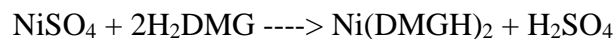
La valeur de x dépend de la masse et la quantité de matière de $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, cette dernière est égale à la quantité de matière des ions de Nickel Ni^{2+} présente dans 2 g de la poudre à analyser.

L'objectif du présent paragraphe est de montrer le protocole de dosage gravimétrique adopté pour déterminer cette quantité $n(\text{Ni}^{2+})$.

A 20ml de la solution de nickel préalablement préparé, on a ajouté 4ml de l'acide chlorhydrique, afin de favoriser un milieu acide, Car il arrive que l'introduction d'une solution neutre de sulfate de nickel dans de l'eau provoque la formation d'un précipité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par hydrolyse du nickel, selon la réaction :



On empêche cette réaction en appliquant le principe de Le Chatelier, et donc en ajoutant des ions H^+ , ce qui fait basculer la réaction précédente vers la gauche. On a rajouté 80mL de la solution alcoolique de diméthylglyoxime (H_2DMG), on a complété avec de l'eau jusqu'à environ 240mL en chauffant vers 60°C . un complexe s'est formé quand les ions Ni^{2+} ont réagis avec H_2DMG c'est le diméthylglyoximate de nickel $[\text{Ni}(\text{DMGH})_2]$, selon la réaction suivante :



On a ensuite ajouté une solution d'ammoniac d'une concentration de 3mol.L^{-1} jusqu'à atteindre un pH à l'environ de 9, car le complexe est insoluble dans l'ammoniaque diluée ce qui provoque la précipitation du complexe. Le précipité est par la suite filtré à l'aide de Gooch, lavé et séché à l'étuve, et finalement pesé à poids contant. Ceci nous mène au protocole de calcul pour déterminer de degré d'hydratation.

5.4. Analyse thermogravimétrique

Les méthodes d'analyse thermique peuvent fournir plusieurs informations sur le matériau analysé, par exemple ; les constantes thermiques à savoir la chaleur latente de fusion, point de cristallisation, les changements de phases et transitions structuraux...etc. elle comprend toutes techniques de mesure où le changement d'une propriété d'un échantillon, est lié à la variation d'une température imposée.[109]

Dans le cas où, on n'a pas pu procéder par dosage pour l'identification des phases, on a fait recourt à une des méthodes les plus populaires dans les techniques d'analyse thermique. En effet

l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique utilisés dans les recherches et les essais afin de déterminer les caractéristiques des matériaux organique ou inorganique, cependant dans notre travail nous l'avons employé afin d'évaluer les températures de dégradation des échantillons étudiés.

5.4.1. Principe de fonctionnement

ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon exposé à une température dans une atmosphère contrôlée à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte. Elle est le fait de quatre acteurs principaux ; l'échantillon, la masse, le temps, et l'environnement.(Figure 48)

5.4.2. Appareillage et conduite de la manipulation

Il y'a des espèces constitutifs du système étudié, dont on n'a pas pu identifier la phase, faute de produits de titrage volumétrique, dans ce cas on a essayé, d'employer l'appareil de l'ATG, effectivement, cet outil nous a été beaucoup utile spécial pour les systèmes binaires.

Les mélanges, après les avoir préparé par pesée des constituants, ont été mis dans la jaquette dans le but d'atteindre leurs équilibres, puis on a séparé la partie liquide de celle solide à travers une seringue. Dans cette méthode, seul l'échantillon solide qui nous a importés ; ce dernier a été filtré, séché puis pesé, et finalement introduit dans l'appareil d'ATG au laboratoire.

Le principe de marche de l'appareil repose sur la mesure de la masse perdue de l'échantillon en augmentant la température, et vue qu'on travaille sur des sels hydratés, l'objectif principale est de déterminer le degré d'hydratation de l'échantillon, et c'est bien la phase qu'on cherche à identifier.

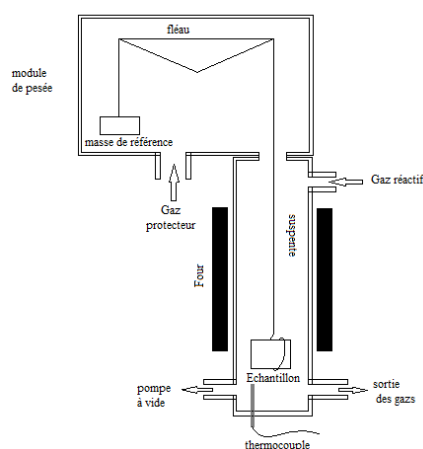


Figure 48: schéma descriptif de l'analyse thermogravimétrique

5.4.3. Echantillon exemple

L'analyse thermogravimétrique a été destinée aux mélanges binaires, le protocole repose essentiellement sur l'établissement des diagrammes thermogravimétriques des trois sels utilisés et les tenir comme références aux quelle on fait recourt.

En effet l'analyse de l'échantillon se déroule dans les mêmes conditions que l'échantillon de référence, par la suite on situe notre mélange par rapport à ce dernier en se basant sur les pourcentages massique en eau dans chaque variété du sel.

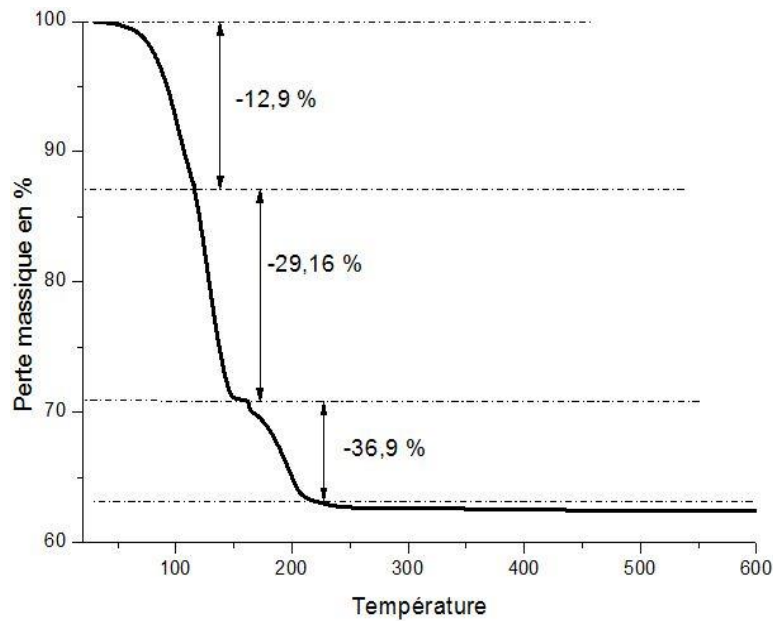


Figure 49: l'analyse thermogravimétrique d'un mélange contenant $\text{CuSO}_4 \cdot h\text{H}_2\text{O}$.

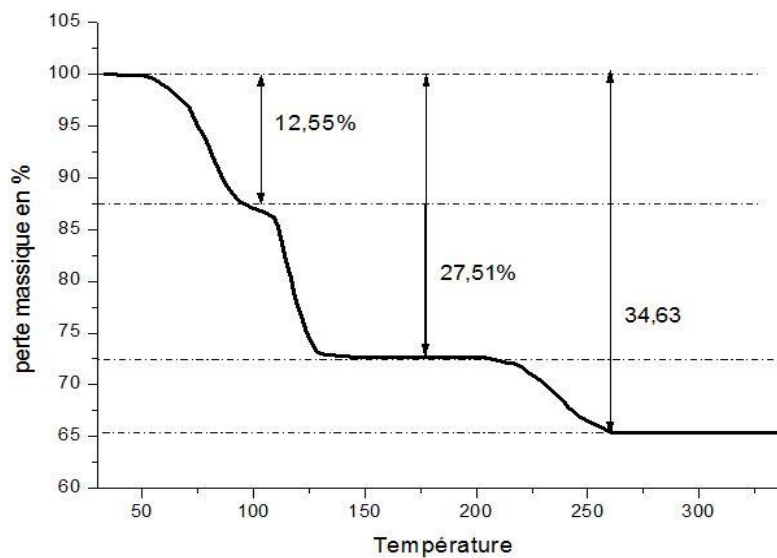


Figure 50: l'analyse thermogravimétrique d'un mélange contenant $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La figure 49 représente l'analyse thermogravimétrique établis pour un mélange contenant $\text{CuSO}_4, \text{hH}_2\text{O}$. on observe une identité entre la courbe obtenue (figure 49) et celle prise comme référence (figure 50), ce qui confirme que la phase trouvé dans cet échantillon, est celle du départ ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$).

5.5. Analyse chimique : ICP

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP en anglais), est une technique physique d'analyse chimique qui permet le dosage des espèces chimiques simultanément, son avantage le plus majeure est l'analyse rapide de la quasi-totalité des éléments du tableau périodique, toutefois c'est une méthode trop couteuse vu qu'elle consomme un peu près de 6 litres de gaz d'Argon par minute, pour chaque échantillon. Néanmoins, on a opté de l'exploiter afin d'identifier les phases pour des échantillons dont le dosage volumétrique n'a pas été assez précis et satisfaisant.

5.5.1. Principe de la méthode

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude : jusqu'à 8 000 K, L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc passer par un ensemble d'étape de préparation afin qu'il soit introduit sous une forme finement divisée, car les puissance utilisées sont généralement inférieures à 2 Kw de puissance incidente, elles ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma.[110]

Dans le but de transformer l'échantillon en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène, il faut qu'il subisse les changements d'état suivants :

- Nébulisation : Générer un fin aérosol à l'aide d'un dispositif pneumatique (nébuliseur).
- Dissolution : afin de diviser les particules en des molécules
- Atomisation : une quantité de chaleur est introduite pour dissocier les molécules en atomes
- Ionisation : une énergie photonique est introduite pour générer des ions

Les ions sont finalement injectés dans l'analyseur afin d'être détectés. Ces analyseurs sont généralement deux types, le premier à spectrométrie optique d'émission et le deuxième à spectrométrie de masse. L'appareil utilisé est équipée d'un spectromètre de masse

5.5.2. Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est un dispositif très répandu dans plusieurs applications industrielles, chimique, cosmétique, électronique et optique..., comme il joue un rôle important dans la géochimie ; particulièrement dans l'analyse des sols, d'autres domaines font également appel à cet appareil comme la pharmacie ainsi que l'agro-alimentaire.

Le spectromètre de masse comporte 3 parties ; Une source d'ion, où les ions sont produits en phase gazeuse à partir des états solides, liquides ou gazeux, un ou plusieurs analyseurs dans lequel les ions sont manipulés (transportés, tournés, triés, sélectionnés, fragmentés...), un détecteur qui compte des ions et amplifie leurs signaux ou enregistre l'image d'un courant induit par le mouvement des ions. Enfin un système informatique qui collecte toutes les données à partir de ces trois éléments pour générer un spectre de masse.

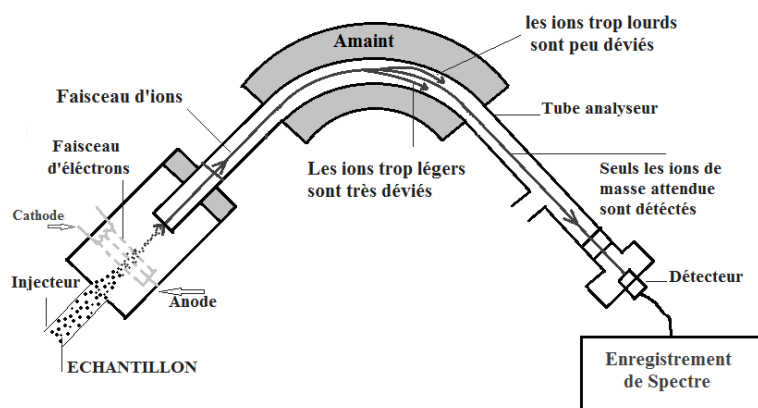


Figure 51: Spectromètre de masse

Les échantillons ont été préparés selon la demande du protocole de l'appareil utilisé, en effet ; on les a dilués jusqu'à la concentration convenable ($C=0.03\text{mol/l}$), et ils sont introduites par la suite, dans des béchers à l'ICP, équipée d'un spectromètre de masse.

5.5.3. Protocole de calcul

Dans ce paragraphe on introduit l'ensemble des étapes par les quelles on a passé pour l'identification des phases après avoir analysé l'échantillon par l'une des méthodes citées ci-dessus ;

Dans la jaquet de la cellule thermostaté, on introduit un échantillon dont on connaît la composition qualitative et quantitative, on y ajoute la quantité d'eau distillée suffisante pour dissoudre une partie du mélange sans arriver à la limite de solubilité, le mélange est agité pour une durée de 30 min afin d'arriver à l'équilibre, après avoir arrêté l'agitateur magnétique, on laisse décompter la phase solide qu'on sépare par la suite de celle liquide à l'aide d'une seringue,

l'échantillon est mis dans l'étuve dans le but de se débarrasser de l'eau capillaire au tours des particules, ensuite on en prend une quantité bien déterminée et convenable pour la faire passer à l'appareil d'analyse selon la méthode utilisée, à la sortie de cette dernière on reçoit en retour le pourcentage en masse des éléments présents dans l'échantillon étudié.

L'identification des phases repose sur le calcul du degré d'hydratation h (ex : $ZnSO_4 \cdot hH_2O$) selon le protocole ci-après ;

Soit l'exemple d'un mélange binaire de $ZnSO_4 \cdot hH_2O$

n : la quantité de matière (mol)

m : la masse (g)

M : la masse molaire (g/mol)

%m : le pourcentage massique

$$\%m = \frac{m(Zn)}{m_T} \quad (IV - 8)$$

$$m(Zn) = \%m * m_T \quad (IV - 9)$$

$$n(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} \quad (IV - 10)$$

$$n(Zn) = n(SO_4) = \frac{n(H_2O)}{h} \quad (IV - 11)$$

$$h = \frac{n(H_2O)}{n(Zn)} \quad (IV - 12)$$

$$m(SO_4) = n(SO_4) * M(SO_4) \quad (IV - 13)$$

$$m(H_2O) = m_T - (m(SO_4) + m(Zn)) \quad IV - 14)$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} \quad (IV - 15)$$

On remplace (8) dans (4) et on obtient la valeur de h .

Ce protocole a été adopté pour tous les mélanges analysés par détermination de pourcentage massiques des ions dans l'échantillon, dans le cas des mélanges ternaire on tient en considération les anions provenant des deux sels utilisés.

5.6. Spectrophotométrie

C'est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

5.6.1. Principe de fonctionnement

La méthode consiste à ce qu'on met la solution dont on désire mesurer l'absorbance, dans une cuve que l'on va introduire dans le spectrophotomètre, ce dernier se dispose d'un monochromateur qui permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur dépendamment à la substance étudiée. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse la cuve contenant la solution étudiée, ce qui est mesuré par une cellule photoélectrique, et finalement amplifiée afin d'être affichée en tant que valeur d'absorbance.

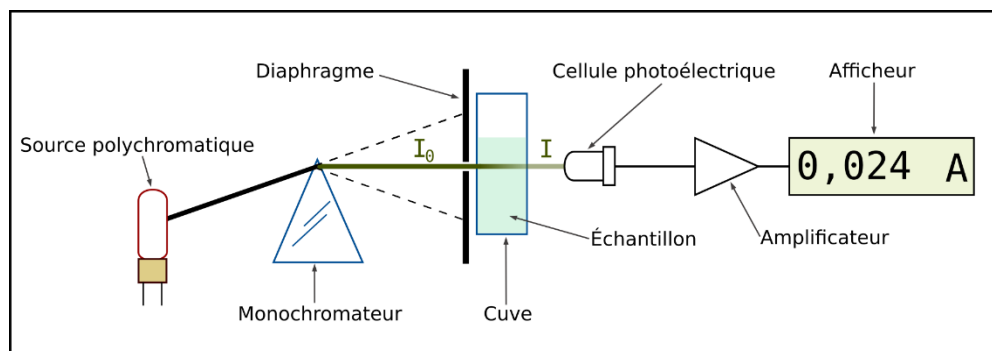


Figure 52: Schéma illustratif du principe de fonctionnement d'un Spectrophotomètre

5.6.2. Appareillage et manipulation

Afin de pouvoir analyser la solution introduite dans la cuve, il a fallu passer par un étalonnage de la substance étudiée, en effet on mesure l'absorbance pour un nombre d'échantillons dont on connaît les concentrations, voire trois ou quatre, en restant toujours dans une marche de concentration facilement détectable par l'appareil, ceci nous a permis de tracer la courbe illustrant l'absorbance en fonction de la concentration, par la suite on mesure celle de l'échantillon étudié, on l'identifie sur la courbe d'étalonnage, et on les projette sur l'axe des concentration.

5.6.3. Echantillon exemple

Dans cette partie on va présenter l'exemple sur l'échantillon de sulfate de cuivre, la courbe d'étalonnage a été élaborée à partir de la préparation d'une solution mère de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ainsi

que trois solutions filles, préparées selon la loi de dilution qui dit qu'au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve et la concentration molaire du soluté diminue.

En faisant passer les échantillons préparés par le spectrophotomètre on a pu mesurer l'absorbance de chacun, cette dernière est exprimée selon la Loi de Beer-Lambert ainsi ;

$$A = l * \epsilon * C \quad (IV-16)$$

- l est la longueur du chemin optique traversé par la lumière dans la solution en cm
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire ou l'absorptivité molaire de l'entité en solution, exprimée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- C est la concentration molaire, exprimée en $mol \cdot L^{-1}$

Dans notre cas, il s'agit de la même longueur du chemin vu qu'on a utilisé la même cuve pour tous les échantillons, d'autre part le coefficient d'absorption molaire reste constant. On a regroupé les résultats de mesure d'absorbance pour les différentes concentrations dans le tableau ci-après

Tableau 18: l'absorbance en fonction de la concentration des ions de cuivre

Concentration (mol/L)	0.04	0.035	0.03	0.025
Absorbance	0.376	0.330	0.288	0.244

L'étape suivante consiste à prendre un échantillon après l'avoir passé par le protocole cité dans le paragraphe (5.5.4), et mesurer son absorbance dans une solution, en effet on a mis 1.5g de $CuSO_4 \cdot xH_2O$, dans 200ml d'eau, et on l'a fait passer dans le spectrophotomètre. L'absorbance mesurée est de 0.287, en faisant la projection sur l'axe des abscisses, on obtient la concentration $C=0.03mol/L$, par la suite la quantité de matière et à partir du calcul cité avant on a pu déterminer la valeur de x qui est égale à 5.

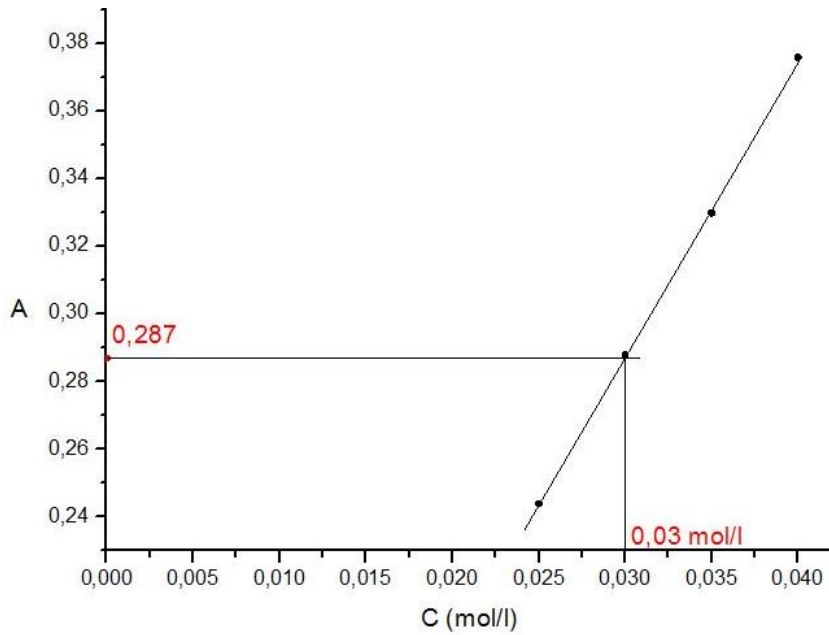


Figure 53 : Tracé de l'absorbance en fonction des concentrations des ions de cuivre

6. Coupes isoplétiques

La coupe isoplethique d'un diagramme correspond à imposer une condition qui consiste à ce qu'une fraction molaire soit constante. Le choix des coupes à établir ne peut être arbitrairement fait, c'est une procédure qui se base sur la forme générale du système quaternaire illustré selon la représentation de JAINEKE.

JAINEKE est une représentation en trois dimensions, dont la base est un triangle qui représente la coupe isothermique, dans chacun des trois côtés du triangle, on met un axe de la fraction massique d'un élément du système étudié.

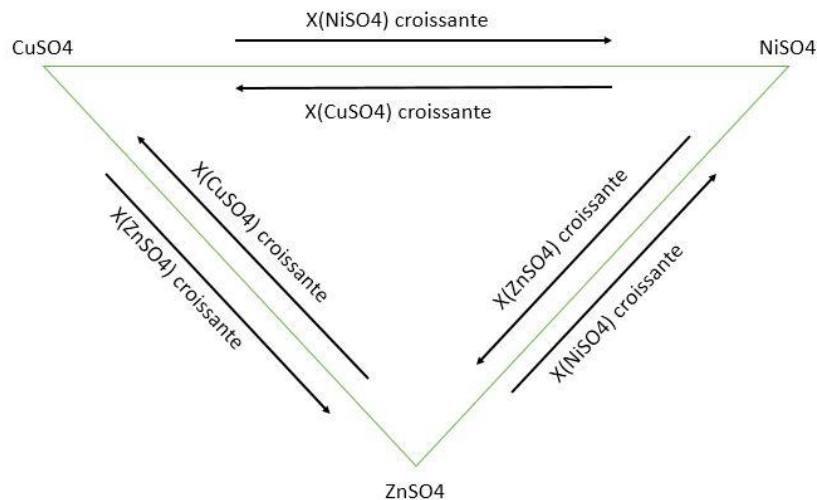


Figure 54: Illustration de la projection du diagramme quaternaire sur le plan

L'axe Z qui sera perpendiculaire à la base triangulaire, est consacré à la teneur en eau. Le choix de la coupe isoplethique à établir ne peut en aucun cas être arbitrairement choisi, la coupe doit prendre en compte l'emplacement des points invariants (Dans notre cas des eutectiques) pour qu'on puisse s'approcher le maximum possible de l'allure et la courbure du diagramme dans l'espace.

6.1. Coupe isopléthique 1 : $\text{ZnCu}_{1,37}(\text{SO}_4)_{2,37}\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Pour ce faire on a opté de fixer le rapport des fractions molaires des deux éléments ZnSO_4 et CuSO_4 ;

$$\frac{W(\text{ZnSO}_4)}{W(\text{CuSO}_4)} = cte = 1.37 \quad (\text{IV-17})$$

La coupe est définie par un rapport constant des éléments ZnSO_4 et CuSO_4 ; ce qui nous mène à un élément dont le symbole est $\text{Zn}(\text{Cu})_{1,37}(\text{SO}_4)_{2,37}$, qui sera en mélange avec NiSO_4 chaque fois selon des proportions différentes, afin d'établir la coupe isopléthique.

Toujours en passant par la mesure de conductivité, en ajoutant à chaque fois une petite quantité d'eau, on a pu établir les points expérimentaux des limites de solubilité, qui seront illustrés selon la représentation Janecke. Les phases solides utilisées dans cette section sont :

$\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (Zn_1)

$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ (Cu_5)

$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ (Ni_6)

Tableau 19: Limites de solubilité pour la coupe isothermique $\text{Zn}(\text{Cu})_{1,37}(\text{SO}_4)_{2,37}\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

W CuSO_4 (%)	W ZnSO_4 (%)	W NiSO_4 (%)	Z H_2O
0	0	100	1604,39412
10,0251834	13,7889777	76,1858389	1694,58155
14,6876436	20,2018838	65,1104725	1573,72619
19,1379276	26,3229555	54,5391169	1378
23,3901965	32,1716705	44,438133	1762,96254
27,4573786	37,7658109	34,7768105	1902,12648
31,351301	43,1216439	25,5270551	1985,71913
35,0828037	48,2540795	16,6631168	2090,12887
42,0975712	57,9024288	0	2263,07569

Le tableau ci-dessus regroupe les fractions molaires de chacun des éléments du système étudié, définissant les limites de solubilité du système quaternaire Zn(SO₄)-Cu(SO₄)-NiSO₄-H₂O à T=25°C.

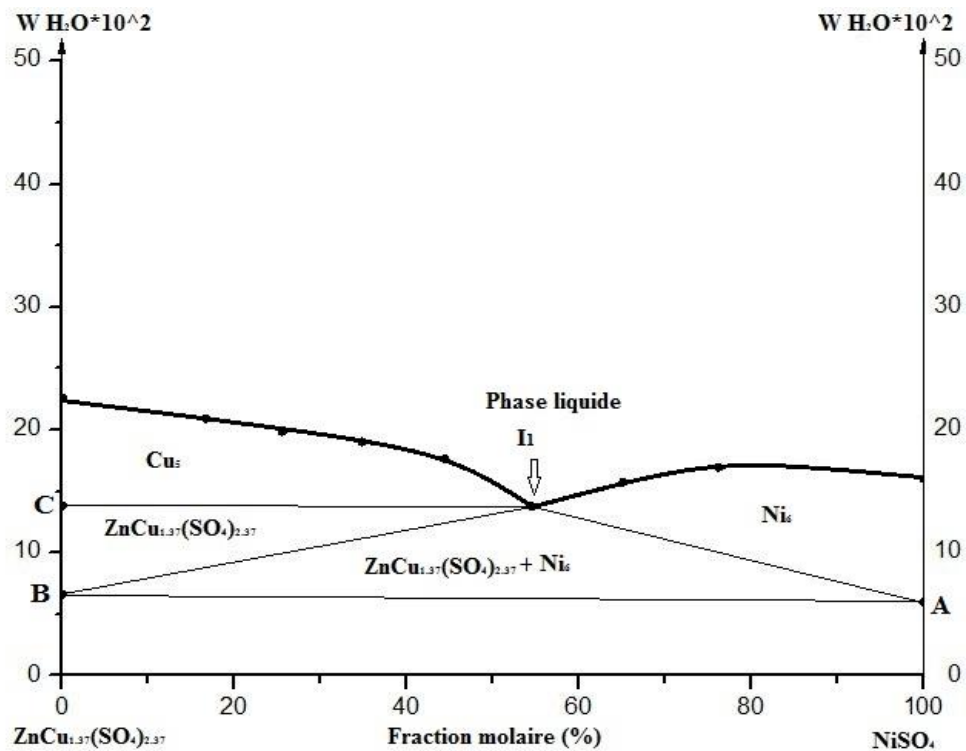


Figure 55: représentation de jannecke de la coupe isoplethique Zn(Cu)1.37(SO4)2.37-NiSO4-H2O

Les coordonnées des points A, B, C et I₁ sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 20: coordonnées des points A, B, C et I₁ de la coupe isopléthique

	Abscisses	Ordonnées
A	100 % (NiSO ₄)	600
B	100 % (Zn(Cu) _{1.37} (SO ₄) _{2.37})	662.55
C	100 % (Zn(Cu) _{1.37} (SO ₄) _{2.37})	1382.98
I₁	71.1% (NiSO ₄)—29.9% (Zn(Cu) _{1.37} (SO ₄) _{2.37})	1797.64

6.2. Coupe isopléthique 2 : Zn(Ni)4.34(SO4)5.34-CuSO4-H2O

Pour ce faire on a opté de fixer le rapport des fractions molaires des deux éléments ZnSO₄ et CuSO₄ ;

$$\frac{W(\text{ZnSO}_4)}{W(\text{NiSO}_4)} = cte = 4.34 \quad (\text{IV-17})$$

La coupe est définie par un rapport constant des éléments $ZnSO_4$ et $NiSO_4$; ce qui nous mène à un élément dont le symbole est $Zn(Ni)_{4,34}(SO_4)_{5,37}$, qui sera en mélange avec $CuSO_4$ chaque fois selon des proportions différentes, afin d'établir la coupe isopléthique.

Toujours en passant par la mesure de conductivité, en ajoutant à chaque fois une petite quantité d'eau, on a pu établir les points expérimentaux des limites de solubilité, qui seront illustrés selon la représentation Janecke :

Les phases solides utilisées dans cette section sont :

$ZnSO_4 \cdot H_2O$ (Zn_1)

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Cu_5)

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Ni_6)

Tableau 21: Limites de solubilité pour la coupe isothermique $Zn(Ni)_{4,34}(SO_4)_{5,37}-NiSO_4-H_2O$

W $CuSO_4$ (%)	W $ZnSO_4$ (%)	W $NiSO_4$ (%)	Z H_2O
0	81,2866981	18,7133019	1550,30496
8,05054236	74,742678	17,2067796	1695,42679
16,4575662	67,908886	15,6335479	1824,17253
20,8022407	64,3772435	14,8205158	1775,42015
25,2452852	60,7656393	13,9890755	1982,06669
29,7900787	57,0713267	13,1385946	2075,51841
34,440157	53,2914316	12,2684114	2194,99365
44,0711491	45,4627162	10,4661347	2442,44436
54,1700433	37,2536585	8,57629817	2676,89922
64,7717868	28,6358513	6,5923619	2923,02816
75,9148957	19,577986	4,50711829	3181,72539
87,6419226	10,045473	2,31260433	3426,99458
100	0	0	3408,3597

Le tableau ci-dessus regroupe les fractions molaires de chacun des éléments du système étudié, définissant les limites de solubilité du système quaternaire $Zn(SO_4)-Cu(SO_4)-NiSO_4-H_2O$ à $T=25^\circ C$.

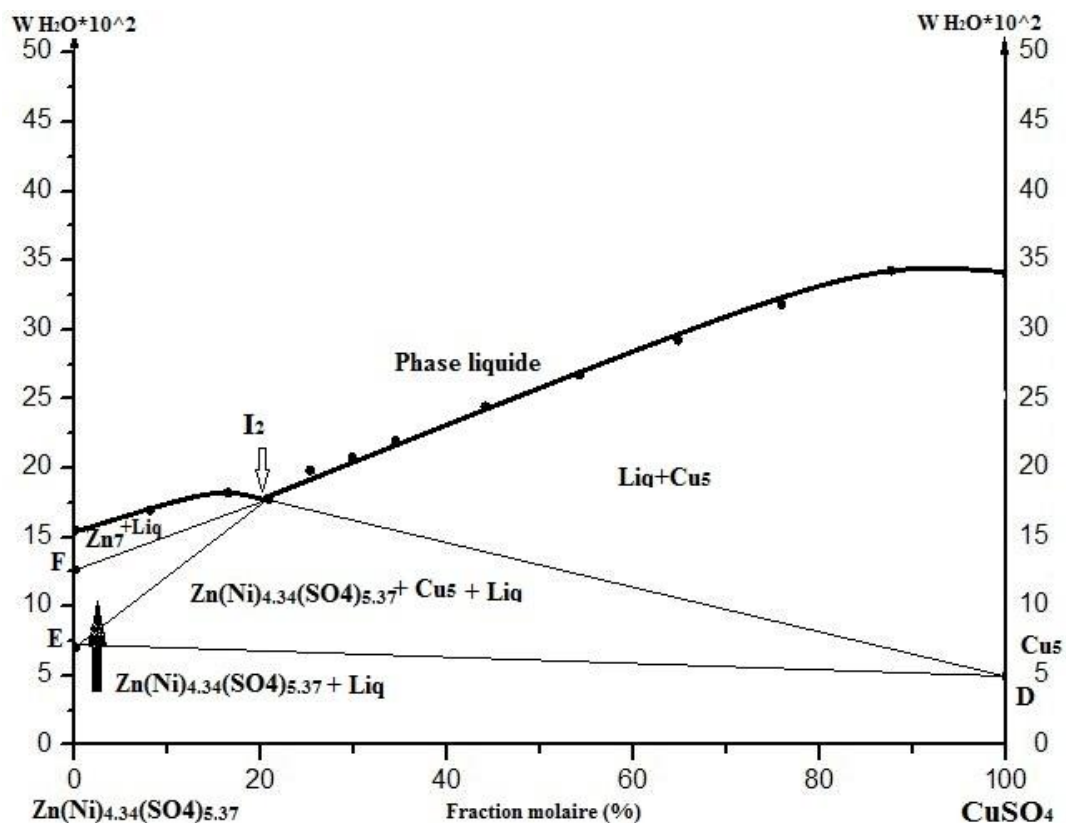


Figure 56: représentation de jannecke de la coupe isoplethique $\text{Zn(Ni)}_{4.34}(\text{SO}_4)_{5.34}\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les coordonnées des points D, E, F et I_2 sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 22: coordonnées des points D, E, F et I_2 de la coupe isoplethique

Points	Abscisses	Ordonnées
D	100 % (CuSO_4)	500
E	100 % ($\text{Zn(Ni)}_{4.34}(\text{SO}_4)_{5.34}$)	705.79
F	100 % ($\text{Zn(Ni)}_{4.34}(\text{SO}_4)_{5.34}$)	1265.95
I_2	20.80% (CuSO_4)—79.20% ($\text{Zn(Ni)}_{4.34}(\text{SO}_4)_{5.34}$)	1778.42

6.3. Le tracé du diagramme quaternaire

Après avoir établis les isothermes des trois systèmes ternaires étudiées ainsi que deux coupes isoplethiques, tout en passant par l'ensemble des techniques expérimental préalablement décrites, on a pu élaborer l'isotherme quaternaire présenté en trois dimensions comme sera illustré dans la figure ci-après ;

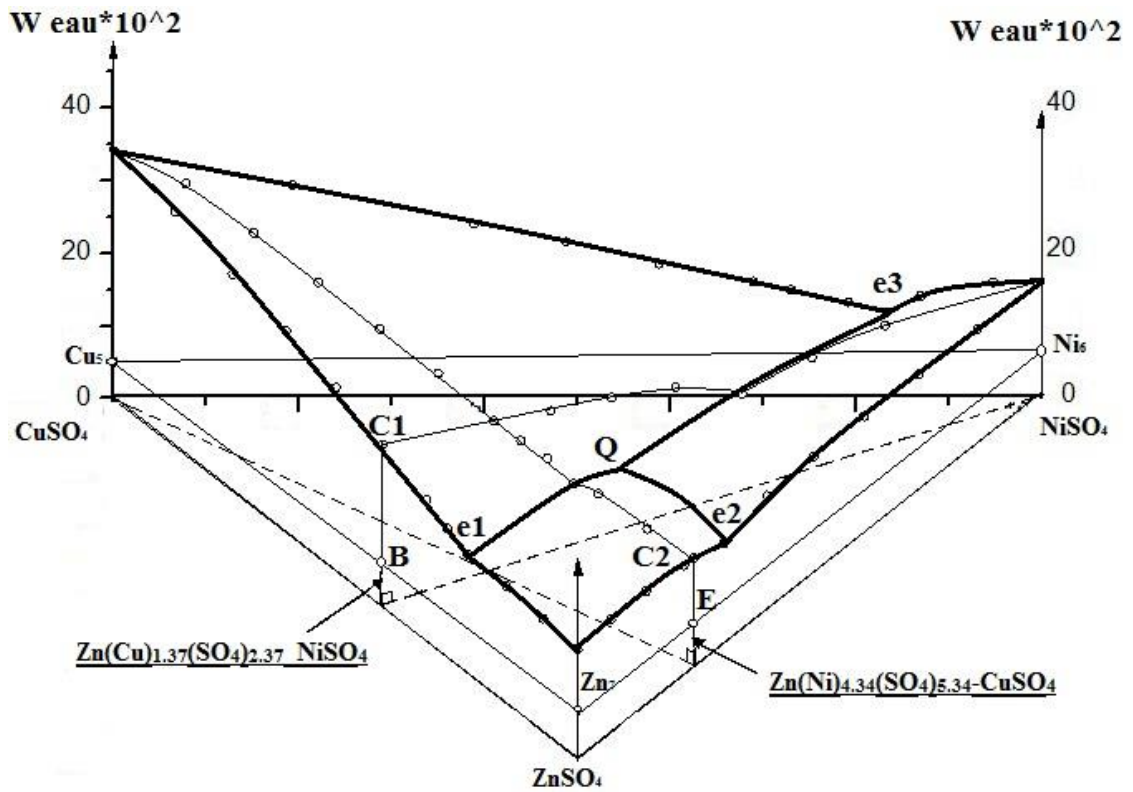


Figure 57: représentation jänecke de l'isotherme du système quaternaire (CuSO₄-ZnSO₄-NiSO₄-H₂O) à 25°C

On a trouvé trois lignes monovariants indiquées sur le dessin par les points suivant:

- **e₁Q**: liquide ↔ CuSO₄.5H₂O + ZnSO₄.7H₂O
- **e₂Q**: liquide ↔ Zn(SO₄.7H₂O) + NiSO₄.6H₂O
- **e₃Q**: liquide ↔ NiSO₄.6H₂O + CuSO₄.5H₂O

7. Le tracé du diagramme quaternaire avec projection sur le plan

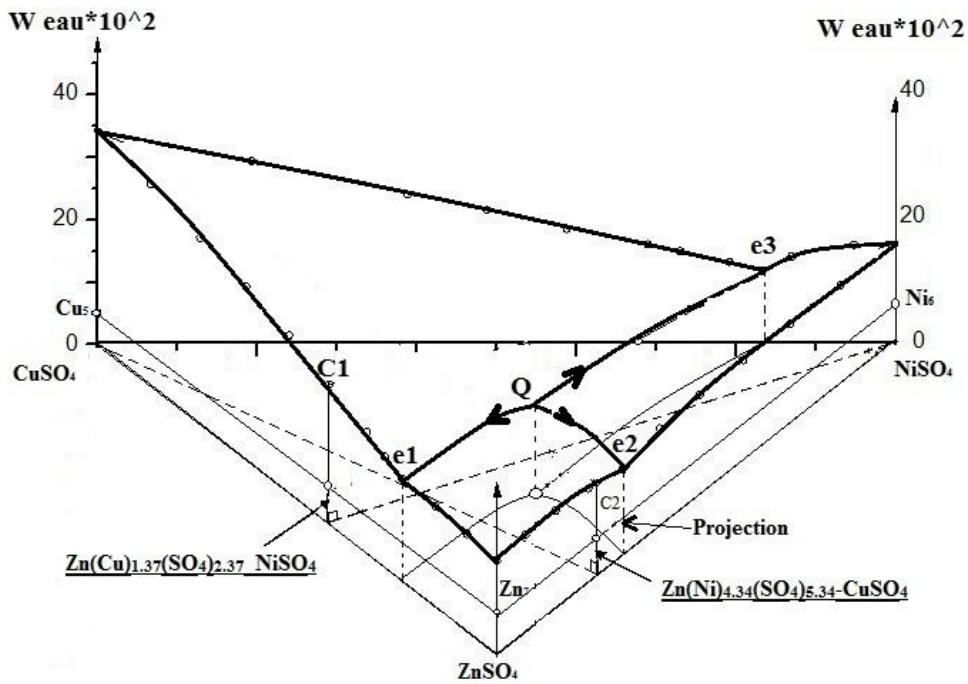


Figure 58: représentation jänecke de l'isotherme du système quaternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec projection à 25°C

Comme il est clairement indiqué dans la figure ci-dessus, le diagramme quaternaire établis représente un seul point invariant Q qui correspond à l'équilibre suivant

- Q: liquide \leftrightarrow $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les coordonnées molaires de Jänecke du point invariant Q sont présentées dans le tableau ci-après :

Tableau 23: coordonnées du point invariant Q

X CuSO_4 (%)	X ZnSO_4 (%)	X NiSO_4 (%)	W eau
16.982	62.2635	20.7545	1856.83

8. Conclusion

Le présent chapitre a été dédié à l'ensemble des travaux expérimentaux qui ont été établis afin de pouvoir tracer le digramme de phase pour le système quaternaire $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C , en effet, des techniques d'analyse de nature thermique et autres chimique se sont combinées entre elles, dans le but d'élaborer les trois isotherme ternaires ainsi que deux coupes isoplethiques, ce qui nous été suffisamment utile pour générer le tracé de la figure 59.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de développer un algorithme précis dont le but est de déterminer les paramètres d'interaction de PITZER entre les éléments ioniques composant une solution électrolytique, pour ce faire, le modèle thermodynamique de PITZER a été l'axe principal du volet théorique, en effet on a élaboré un programme qui se base sur une méthode d'optimisation appelée Simplex de Nelder Mead, tout en introduisant l'ensemble des équations du modèle utilisé. L'enjeu était de trouver les paramètres d'interaction en minimisant l'énergie de Gibbs du système.

D'autre part, le volet expérimental se compose de plusieurs expériences pratiquement entamées, afin d'établir un diagramme de phase quaternaire illustrant les différentes phases existantes et co-existantes dans le système étudié en fonction des fractions molaires, on a dû passer par des techniques d'analyse pour identifier ces phases dans l'élaboration des isothermes ternaires ainsi que les coupes isoplethiques nécessaires.

Après avoir appliqué l'algorithme sur un système dont on connaît les paramètres de Pitzer ainsi que la coupe isothermique à 25°C, on a pu confirmer que la méthode élaborée se caractérise par une certaine précision qui nous a été utile dans les travaux à suivre, en effet le programme a été exploité indirectement sur les isothermes ternaire établis, tout en partant des résultats expérimentaux, afin de confirmer l'exactitude de ces derniers.

En outre, on a pu prouver qu'en connaissant les paramètres de PITER, l'algorithme peut être utilisé dans la détermination de l'isotherme d'un système ternaire, ce qui peut nous épargner un énorme investissement en terme de trois facteurs essentiel et indispensable de l'expérience, les moyens matériels, le temps, et de l'énergie.

Références

- [1] Energy cascading combined with thermal energy storage in industry. 6th framework programme for research, European Commission
- [2] Pantaloni, J., Favre, O., Bailleux, R., Finiels, G., & Marchisio, J. (1979). Stockage thermique de l'énergie par chaleur latente de fusion d'un sel minéral: étude d'un échangeur dynamique à contact direct avec cristallisation du sel durant l'écoulement. *Revue de Physique Appliquée*, 14(1), 113-124.
- [3] M. Mannoretonnil, J. Glibert, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 82 (1973) 9-10.
- [4] M. Mannoretonnil, J. Glibert, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 82 (1973) 673-684.
- [5] M. Mannoretonnil, J. Glibert, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 83 (1974) 1-2.
- [6] M. Mannoretonnil, J. Glibert, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 83 (1974), 9-18.
- [7] D. W. Sproson, G. L. Missing, *Ceram. Int.*, 12 (1986) 3-7.
- [8] K. Seitz, E. Ivbers-Tiffée, H. Thomann., A. Weiss, *Mat. Sci. Monog., High. Tech. Ceram*, 38B (1986) 1753-62.
- [9] R. J. Lauf, W. D. Bond., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63 (1984) 278-81.
- [10] J. Berthet, Thèse de Doctorat, Lyon (1982).
- [11] W. Nie, Thèse de Doctorat, Lyon (1989).
- [12] R. Salmon, Varistances à base d'oxyde de zinc, *Journée d'Etudes Société des Electriciens et des Electroniciens*, (1986) 20-24.
- [13] V. Ponyon, W. Nie, G. Boulon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (1989) 53.
- [14] V. Ponyon, W. Nie, G. Boulon, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (1989) 53.
- [15] A. Molt, *Collect. Czech. Chem. Commun*, 51(8)(1986)1571.
- [16] A. Andrey, A. Kafedzhiiski, V. Khalachev, T. Kunev, M. Kalchev, *Appl. Catal*, 78(1991)199.
- [17] M.J.L. Gine's, A.J. Marchi, C.R. Apesteguia, *Appl. Catal. A*, 154 (1997)155.
- [18] G.A. El-Shobaky, G.A. Fagal, M. Mokhtar, *Appl. Catal. A*, 155 (1997)167.
- [19] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *Appl. Catal. A*, 93 (1993)245.
- [20] J.-L. Li, X.-G. Zhang, T. Inui, *Appl. Catal. A*, 147 (1996)23.
- [21] P.H. Bolt, M.E. Van Ipenburg, J.W. Geus, F.H.P.M. Habrakem, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 344(1994)15.
- [22] F. LePeltier, P. Chaumette, J. Saussey, M.M. Bettahar, J.C. Lavlley, *Applied Catalysis A*, 132(1998)91-100.

- [23] A.Monzon, E.Romeo, C.Royo, R.Trujillano, F.M.Labajos, V.Rives, *Applied Catalysis A*, 185(1999)53-63.
- [24] H.G.El-Shobaky, M.Mokhtar, G.A.El-Shobaky, *Applied Catalysis A*, 180(1999)335-344.
- [25] L. Aneflous, Thèse de Troisième cycle, Agadir (1994).
- [26] A. V. Zelyanskii, L. V. Zhukova, G. A. Kitaev, *Inorg.Mater*, 37 (2001) 523-526.
- [27] D. Stoyanova, M. Christova, P. Dimitrova, N. Kasabova, D. Panayotov, *Applied. Catalysis*, 17 (1998) 233 244.
- [28] J. H. Lee, K. I. Moon, S. H. Lee, S. H. Lee, Y. G. Kim, *Catalysis Letters*, 34 (1995) 93-99.
- [29] H. G. El-Shobaky, M. Mokhtar, G. A. El-Shobaky, *Applied Catalysis*, 180 (1999) 335-344.
- [30] Lach, A. (2015). Modélisation thermodynamique des propriétés d'excès des saumures naturelles et industrielles (Doctoral dissertation, Pau).
- [31] Lach, A., André, L., & Lassin, A. (2017). Darapskite solubility in basic solutions at 25° C: A Pitzer model for the NaNO₃SO₄OHH₂O system. *Applied geochemistry*, 78, 311-320.
- [32] Borel, L., & Favrat, D. (2005). *Thermodynamique et énergétique* (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.
- [33] Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., & Flowers, G. C. (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *American journal of science*, 281(10), 1249-1516.
- [34] Gibbs, J. W. (1906). *The scientific papers of J. Willard Gibbs* (Vol. 1). Longmans, Green and Company.
- [35] Pitzer, K. S., & Kim, J. J. (1993). Thermodynamics of Electrolytes: IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. In *Molecular Structure and Statistical Thermodynamics: Selected Papers of Kenneth S Pitzer* (pp. 413-419).
- [36] Dinane, A. (2007). Thermodynamic Properties of {NaCl-CsCl-LiCl}(aq) at T= 298.15 K: Water Activities, Osmotic and Activity Coefficients. *Journal of Solution Chemistry*, 36(11-12), 1421-1436.
- [37] Hamer W. J. and Wu Y.-C. (1972) Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uniunivalent Electrolytes in Water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1 1, 1047–1100
- [38] Sandler, S. I. (Ed.). (1994). *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. Dekker.

- [39] Van der Waals, J. D. (1873). *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofstoestand* (Vol. 1). Sijthoff.
- [40] Debye, P., & Hückel, E. (1923). De la theorie des electrolytes. I. abaissement du point de congelation et phenomenes associes. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9), 185-206.
- [41] Debye, P., & Huckel, E. (1923). The interionic attraction theory of deviations from ideal behavior in solution. *Z. Phys*, 24, 185.
- [42] Stokes, R. H., & Robinson, R. A. (1948). Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 70(5), 1870-1878.
- [43] Zemaitis Jr, J. F., Clark, D. M., Rafal, M., & Scrivner, N. C. (2010). *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory & application*. John Wiley & Sons.
- [44] Planck, M. (1903). *Treatise on thermodynamics*, English translated by Alexander OGG.
- [45] Hückel, E. (1925). The theory of concentrated, aqueous solutions of strong electrolytes. *Physikalische Zeitschrift*, 26, 93.
- [46] Guggenheim, E. A. (1935). L. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(127), 588-643.
- [47] Davies, C. W. (1938). 397. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2093-2098.
- [48] Davies C. W. (1962) *Ion association*, Butterworth & CO.
- [49] Bromley, L. A. (1973). Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19(2), 313-320.
- [50] Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268-277.
- [51] Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1974). Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *Journal of Solution Chemistry*, 3(7), 539-546.
- [52] Robinson, R. A., Stokes, R. H., & Marsh, K. N. (1970). Activity coefficients in the ternary system: water+ sucrose+ sodium chloride. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(5), 745-750.
- [53] Chen, C. C. (1980). *Computer simulation of chemical processes with electrolytes* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).

- [54] Chen, C. C., & Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), 444-454.
- [55] Chen, C. C., & Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), 444-454.
- [56] Chen, C.-C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte solutions, Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE J.* 1982, 28, 588-596
- [57] Wilson, G. M. (1964). Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), 127-130.
- [58] Zhao E., Yu M., Sauvé R. E. and Khoshkbarchi M. K. (2000) Extension of the Wilson model to electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilib.* 173, 161–175
- [59] Hamer W. J. and Wu Y.-C. (1972) Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uniunivalent Electrolytes in Water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1 1, 1047–1100
- [60] Lach, A. (2015). Modélisation thermodynamique des propriétés d'excès des saumures naturelles et industrielles (Doctoral dissertation, Pau).
- [61] HERTZ, J. (2003). Diagrammes d'équilibre. Alliages ternaires et multiconstitués. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M4105), M4105-1.
- [62] Hillert, M. (2007). *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: their thermodynamic basis*. Cambridge University Press.
- [63] Reed-Hill, R. E., Abbaschian, R., & Abbaschian, R. (1973). *Physical metallurgy principles*.
- [64] Guillet, L. (1964). *Diagrammes de phases en métallurgie*. Masson.
- [65] F. Le Peltier, P. Chaumette, J. Saussey, M.M. Bettahar, and J.C. Lavlley, In Situ FT-IR and Kinetic Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Over ZnAl₂O₄ and Cu-ZnAl₂O₄ Catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1998, 132, p 91-100
- [66] A. Monzon, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F.M. Labajos, and V. Rives, Use of Hydrotalcites as Catalytic Precursors of Multimetallic Mixed Oxides. Application in the Hydrogenation of Acetylene, *Appl. Catal. A*, 1999, 185, p 53-63
- [67] H.G. El-Shobaky, M. Mokhtar, and G.A. El-Shobaky, Physicochemical Surface and Catalytic Properties of CuO-ZnO/Al₂O₃ System, *Appl. Catal. A*, 1999, 180, p 335-344
- [68] K. Pitzer, *J. Phys. Thermodynamics of Electrolytes*, (1) Theoretical basis and equations. *J. Phys. Chem.* 1973,77, p 268–277.

- [69] K. Pitzer and G. Mayurga, Thermodynamics of electrolytes, (2) Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, p 2300–2308.
- [70] K. Pitzer and J. J. Kim, Thermodynamics of electrolytes, (3) Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 974, 96, p 5701–5707.
- [71] Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Fleming, G. W., & Dunkle, S. A. (1988). A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 88(4153), 310.
- [72] Park, H., & Englezos, P. (1999). Osmotic coefficient data for NaOH–NaCl–NaAl (OH) 4–H₂O system measured by an isopiestic method and modeled using Pitzer's model at 298.15 K. *Fluid phase equilibria*, 155(2), 251-259.
- [73] Nelder, J. A., This week's citation classic, *Citation Classics Commentaries* 15 (1979)
- [74] [12] Nelder, J. A. and Mead, R., A simplex method for function minimization, *Computer Journal* 7 (1965), 308–313.
- [75] [13] Price, C. J., Coope, I. D., and Byatt, D., A convergent variant of the Nelder–Mead algorithm, *J. Optimization Theory and Applications* 113 (2002), 5–19.
- [76] [14] Senn, S., A conversation with John Nelder, *Statistical Science* 18 (2003), 118–131.
- [77] Klein, K., & Neira, J. (2014). Nelder-mead simplex optimization routine for large-scale problems: A distributed memory implementation. *Computational Economics*, 43(4), 447-461.
- [78] Mathews, J. H., & Fink, K. D. (2004). *Numerical methods using MATLAB* (Vol. 4). Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall.
- [79] V. Torczon, *Multi-directional Search: A Direct Search Algorithm for Parallel Machines*, Ph.D. thesis, Rice University, Houston, TX, 1989.
- [80] Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., & Wright, P. E. (1998). Convergence properties of the Nelder–Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal on optimization*, 9(1), 112-147.

- [81] Wang, S., & Deng, T. (2008). (Solid+ liquid) isothermal evaporation phase equilibria in the aqueous ternary system (Li₂SO₄+ MgSO₄+ H₂O) at T= 308.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(6), 1007-1011.
- [82] Lepeshkov, I. N., & Romashova, N. N. (1960). The Ternary System Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O at 75 C. *Russ. J. Inorg. Chem*, 5, 2512-2517.
- [83] Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268-277.
- [84] Harvie, C. E., & Weare, J. H. (1980). The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na⁺ K⁺ Mg⁺ Ca²⁺ Cl⁻ SO₄²⁻ H₂O system from zero to high concentration at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7), 981-997.
- [85] Harvie, C. E., Møller, N., & Weare, J. H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 723-751.
- [86] Rard, J. A., & Miller, D. G. (1981). Isopiestic determination of the Osmotic coefficients of aqueous sodium sulfate, magnesium sulfate, and sodium sulfate-magnesium sulfate at 25. degree. C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26(1), 33-38.
- [87] Pabalan, R. T., & Pitzer, K. S. (1987). Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2429-2443.
- [88] V.K. Filippov, V.I. Nokhrin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 282–286.
- [89] Pitzer, K. S. (1986). Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure and Applied Chemistry*, 58(12), 1599-1610.
- [90] Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(19), 2300-2308.
- [91] Holmes, H. F., & Mesmer, R. E. (1986). Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures VIII. The alkali-metal sulfates. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 18(3), 263-275.
- [92] Meng, L., & Li, D. (2014). Solid-liquid stable phase equilibria of the ternary systems MgCl₂+ MgB₆O₁₀+ H₂O AND MgSO₄+ MgB₆O₁₀+ H₂O at 308.15 K. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 251-258.
- [93] A. Jouaiti, B. Mekkaoui, M. Boulghallat, A. Barroug and L. Lâallam (2015). Estimation of Pitzer Parameters for Aqueous salts equilibrium. Ternary system with a common ion. *Al*

- (NO₃)₃-Zn (NO₃)₂-H₂O. International Journal of Applied Engineering Research (IJAER). Volume 10, Number 20 p. 41326-41328.
- [94] Crockford, H. D., & Brawley, D. J. (1932). The System: CuSO₄-CoSO₄-H₂O. The Journal of Physical Chemistry, 36(5), 1594-1596.
- [95] Suratkar, T. S., Mehta, S. M., & Prasad, M. (1938, June). A study of the systems CuSO₄-NiSO₄-H₂O and CuSO₄-CoSO₄-H₂O. In Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A (Vol. 7, No. 6, pp. 393-398). Springer India.
- [96] Haynes, W. M. (Ed.). (2014). CRC handbook of chemistry and physics. CRC press
- [97] Lascelles, K., Morgan, L. G., Nicholls, D., & Beyersmann, D. (2005). Nickel compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [98] R. Tenu, J. J. Counioux, R. Cohen-Adad, Bull. Soc. Fr, 3-4 (1979) 82.
- [99] R. Tenu, J. J. Counioux, , Bull. Soc. Chim., 5-6 (1979) 155.
- [100] J. Berthet, R. Tenu, J. J. Counioux, Thermochim. Acta, 68 (1983) 145-154.
- [101] Mekkaoui, Bouchra, et al. "Determination of Pitzer Parameters from Experimental Isotherm of Ternary System Using Nelder Mead Method." Der Pharma Chemica 10.2 (2018).
- [102] Pitzer, Kenneth S., and Guillermo Mayorga. "Thermodynamics of Electrolytes.: III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes." Molecular Structure And Statistical Thermodynamics: Selected Papers of Kenneth S Pitzer. 1993. 405-412.
- [103] Downes, Colin J., and Kenneth S. Pitzer. "Thermodynamics of electrolytes. Binary mixtures formed from aqueous NaCl, Na₂SO₄, CuCl₂, and CuSO₄, at 25° C." Journal of Solution Chemistry 5.6 (1976): 389-398.
- [104] Miller, Donald G., et al. "Mutual diffusion coefficients, electrical conductances, osmotic coefficients, and ionic transport coefficients for aqueous CuSO₄ at 25° C." Journal of Solution Chemistry 9.7 (1980): 467-496.
- [105] Pitzer, Kenneth S., and Guillermo Mayorga. "Thermodynamics of Electrolytes.: III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes." Molecular Structure And Statistical Thermodynamics: Selected Papers of Kenneth S Pitzer. 1993. 405-412.
- [106] Chrétien, A. (1929). Etude du système quaternaire eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, par André Chrétien... Masson.
- [107] Schreinemakers, F. A. H. (1893). Graphische Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Form der Umwandlungskurve. Z. phys. Chem, 11, 76.
- [108] Vetter, G. (1998). The dosing handbook. G. Vetter (Ed.). Elsevier Advanced Technology.

- [109] Haines, P. J. (2012). Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. Springer Science & Business Media.
- [110] Thompson, M. (2012). Handbook of inductively coupled plasma spectrometry. Springer Science & Business Media.