POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Modèle thermodynamique d'équilibre de phases pour les systèmes H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 (jusqu'aux acides fortement concentrés), pour la production de fertilisants

MAXIME AUBÉ

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Avril 2019

© Maxime Aubé, 2019.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Modèle thermodynamique d'équilibre de phases pour les systèmes H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 (jusqu'aux acides fortement concentrés), pour la production de fertilisants

présenté par **Maxime AUBÉ**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Arthur PELTON, président
Patrice CHARTRAND, membre et directeur de recherche
Christian ROBELIN, membre et codirecteur de recherche
Jean-Philippe HARVEY, membre

RÉSUMÉ

Dans une perspective de simulation de procédé pour l'industrie des fertilisants, il est nécessaire de pouvoir simuler les réactions chimiques de neutralisation et de précipitation. La précipitation des sels aqueux a été modélisée au préalable par (Chartrand, Pelton, & Robelin, 2002). La partie acide de la neutralisation a été modélisée dans ce travail.

Un modèle thermodynamique développé initialement pour les sels fondus – le modèle quasichimique modifié à deux sous-réseaux en approximation des paires (***MQM-PA***) – a été utilisé par (Chartrand et al., 2002) pour reproduire le comportement des sels fondus aqueux. L'approche utilisée pour la partie précipitation ne permettait pas de tenir compte de l'autodissociation de l'eau (i.e. la teneur en ions $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{OH^-}$ de la solution aqueuse), et donc d'évaluer le potentiel hydrogène de la solution (***pH***). (Chartrand & Pelton, 2019)

Plusieurs autres modèles issus de la littérature sont aussi présentés, basés sur des modèles aqueux dans lesquels une extension vers les sels fondus a été implémentée. La plupart de ces modèles mixtes permettent de très facilement tenir compte des phénomènes de dissociation, mais ne prennent que peu ou pas du tout en compte une dépendance en température; ce qui est une limitation importante pour la simulation de procédés à hautes températures. Notre modèle n'a pas cette limitation.

L'approche de (Chartrand & Pelton, 2019) a donc été utilisée pour implémenter un modèle qui pourrait tenir compte des principes de dissociation, que ce soit pour l'eau, les acides purs, les bases pures, ou les solutions liquides binaires associées. Les systèmes binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été choisis comme systèmes prototypes. L'eau a été répartie en cations et en anions sur deux sous-réseaux, les cations étant les protons hydratés $\boldsymbol{H(H_2O)_m^+}$ où $\boldsymbol{m}$ = 0 à 5, et les anions étant l'hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$. Des molécules d'eau neutres ont aussi été introduites sur chaque sous-réseau ($\boldsymbol{H_2O}^{''+''}$ et $\boldsymbol{H_2O}^{''-''}$) pour représenter la partie moléculaire (ou non-dissociée) de la solution unaire de l'eau pure.

Pour modéliser le composé pur H_2O, la solution liquide équivalente a donc un total de 14 « end-members » et 12 paramètres de modèle accessibles (Δg). En exprimant les paramètres accessibles tels que $\Delta g = A + BT + CT\ln(T)$, il y a donc 36 paramètres effectifs. En supposant que les énergies de Gibbs des « end-members » hydratés sont reliées entre elles linéairement, le nombre

de paramètres de modèle effectifs (A, B, C) pour l'eau a pu être diminué à 5. Le chlorure d'hydrogène a été divisé en $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{Cl^-}$, ainsi que $\boldsymbol{HCl^{"+"}}$ et $\boldsymbol{HCl^{"-"}}$, et l'acide nitrique en $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{NO_3^-}$, ainsi que $\boldsymbol{HNO_3^{"+"}}$ et $\boldsymbol{HNO_3^{"-"}}$. Il y a donc 4 « end-members » et 1 paramètre de modèle effectif pour chacune des deux solutions unaires d'acides, afin de modéliser les composés purs HCl et HNO_3. De cette façon, il est possible de reproduire des données thermodynamiques comme les tensions de vapeur de l'eau et des acides purs, et aussi les données de dissociation de l'eau pure (***pKw***). Il est aussi possible d'introduire une dissociation non-nulle pour les acides purs.

Les solutions binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été optimisées en deux temps. Premièrement, la solution binaire a été ajustée avec des termes d'énergie de Gibbs d'excès. De cette façon, seule la partie moléculaire de la solution est modélisée; ce qui permet de reproduire grossièrement les données d'équilibre liquide-vapeur (VLE). Ensuite, la partie ionique a été ajoutée graduellement grâce à des paramètres de modèle. Le système H_2O – HCl (ou H_2O – HNO_3) a finalement été optimisé par des itérations successives, en ajustant à la fois la partie moléculaire et la partie ionique, jusqu'à reproduire simultanément de façon satisfaisante les données de degré de dissociation de l'acide et d'équilibre liquide-vapeur. Une fois l'ensemble des termes et paramètres ajustés, une dépendance en température a été introduite, étant donné que suffisamment de données expérimentales étaient disponibles.

Les parties ioniques des deux systèmes ont chacune 14 paramètres de modèle binaires accessibles (Δg), donc 42 paramètres binaires effectifs (A, B, C). En utilisant la même approche que pour l'eau pure, les énergies de Gibbs ont été supposées linéairement dépendantes entre elles, ce qui a permis de diminuer le nombre de paramètres binaires effectifs à 5 pour chaque système. Pour un système binaire eau – acide, le nombre total de paramètres de modèle effectifs utilisés est donc de 11, sur un total possible de 84 (5 pour la solution unaire de l'eau, 1 pour la solution unaire de l'acide, 5 pour la solution binaire eau – acide).

Le modèle développé reproduit de façon satisfaisante toutes les données expérimentales disponibles, que ce soit le degré de dissociation de l'acide, ou les équilibres liquide-vapeur à toute température et pression.

ABSTRACT

From a process simulation perspective for the fertilizer industry, it is necessary to be able to simulate the chemical reactions of neutralization and precipitation, with the objective of salt production. The precipitation of aqueous salts was previously modeled by (Chartrand et al., 2002). The acidic side of the neutralization of aqueous solutions has been modeled in this work.

A thermodynamic model initially developed for molten salts – the modified quasichemical model with two sublattices in the pair approximation (***MQM-PA***) – was used by (Chartrand et al., 2002) to replicate the behaviour of aqueous molten salts. The approach used for the precipitation did not take into account the self-dissociation of water (i.e. the $\boldsymbol{H^+}$ and $\boldsymbol{OH^-}$ ion content of the aqueous solution), and so it was not possible to evaluate the hydrogen potential of the solution (***pH***). (Chartrand & Pelton, 2019)

Several other models from the literature are also presented, based on aqueous models in which an extension to molten salts has been implemented. Most of these mixed models allow dissociation phenomena to be very easily taken into account, but take little or no account of temperature dependence, which is an important limitation for the simulation of high temperature processes. Our model does not have this limitation.

The approach of (Chartrand & Pelton, 2019) was therefore used to implement a model that could take into account the principles of dissociation, whether for water, pure acids, pure bases, or the associated binary liquid solutions. The binary systems H_2O – HCl and H_2O – HNO_3 were chosen as prototype systems. Water was divided into cations and anions on two sublattices, the cations being the hydrated protons $\boldsymbol{H(H_2O)_m^+}$ where $\boldsymbol{m}$ = 0 to 5, and the anions being the hydroxide $\boldsymbol{OH^-}$. Neutral water molecules were also introduced on each sublattice (as $\boldsymbol{H_2O^{''+''}}$ and $\boldsymbol{H_2O^{''-''}}$) to represent the molecular (or non-dissociated) part of the pure water unary solution.

To model the pure compound H_2O, the equivalent liquid solution has a total of 14 end-members and 12 accessible model parameters (Δg). Expressing the accessible parameters such as $\Delta g = A + BT + CT\ln(T)$, therefore there is 36 effective parameters (A, B, C). Assuming that the Gibbs energies of the hydrated "end-members" are linearly dependent, the number of effective model parameters can be brought down to 5. Hydrogen chloride was divided into $\boldsymbol{H^+}$ and $\boldsymbol{Cl^-}$, as well as $\boldsymbol{HCl^{''+''}}$ and $\boldsymbol{HCl^{''-''}}$, and nitric acid into $\boldsymbol{H^+}$ and $\boldsymbol{NO_3^-}$, as well as $\boldsymbol{HNO_3^{''+''}}$ and $\boldsymbol{HNO_3^{''-''}}$.

Therefore, there are 4 end-members and 1 effective model parameter for each of the two unary acid solutions, in order to model the pure compounds HCl and HNO_3. In this way, it is possible to reproduce thermodynamic data such as vapour pressures of water and pure acids, and also pure water dissociation data (***pKw***). It is also possible to introduce non-zero dissociation for pure acids.

The binary solutions H_2O – HCl and H_2O – HNO_3 were optimized in two steps. First, the binary solution was adjusted with excess Gibbs energy terms. In this way, only the molecular part of the solution is modeled; this permits the vapour-liquid equilibrium (VLE) data to be roughly reproduced. Then, the ionic part was gradually added using model parameters. The H_2O – HCl (or H_2O – HNO_3) system was finally optimized by successive iterations, adjusting both the molecular and ionic parts, until the data for the degree of acid dissociation and VLE were reproduced simultaneously in a satisfactory manner. Once all terms and parameters had been adjusted, temperature dependence was implemented, as sufficient experimental data were available.

Both systems each have 14 accessible binary model parameters (Δg), and thus 42 effective binary parameters (A, B, C). Using the same approach as for pure water, the Gibbs energies are assumed linearly dependent, which has brought the number of effective binary parameters down to 5 for each system. For a water – acid binary system, the total number of effective model parameters used therefore is 11, on a possible total of 84 (5 for the water unary solution, 1 for the acid unary solution, 5 for the water – acid binary solution).

The developed model satisfactorily reproduces all available experimental data, including the degree of acid dissociation and the VLE at all temperatures and pressures.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ III

ABSTRACT V

TABLE DES MATIÈRES VII

LISTE DES TABLEAUX IX

LISTE DES FIGURES X

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XIII

LISTE DES ANNEXES XIV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART 6

2.1 Modèles d'électrolyte aqueux 6

2.2 Modèles de sels fondus 10

2.3 Modèles mixtes de sels fondus aqueux 17

2.4 Minimisation de l'énergie de Gibbs 24

2.5 Structure de l'eau pure 25

2.6 Objectif et contraintes 26

CHAPITRE 3 COMPOSÉS PURS 28

3.1 Propriétés physiques et thermodynamiques 28

3.2 Tensions de vapeur 31

CHAPITRE 4 SOLUTIONS LIQUIDES UNAIRES 34

CHAPITRE 5 SOLUTIONS LIQUIDES BINAIRES 43

5.1 Données expérimentales 48

5.2 Système binaire H_2O – HCl 52

5.3 Système binaire H_2O – HNO_3 67

5.4 Discussion 79

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 82

BIBLIOGRAPHIE 85

ANNEXES 93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Propriétés thermodynamiques des composés purs 29

Tableau 3.2: Valeurs des propriétés physiques critiques des composés purs 30

Tableau 4.1 : Bilan molaire à 25°C pour chacune des solutions unaires (H_2O, HCl, & HNO_3)....41

Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres de modèle pour les solutions liquides unaires.....42

Tableau 5.1 : Valeurs des termes d'énergie de Gibbs d'excès de la partie moléculaire des solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3.....45

Tableau 5.2 : Méthodologie d'optimisation des solutions liquides binaires.....46

Tableau 5.3 : Valeurs des paramètres de modèle pour les solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3.....47

Tableau 6.1 : Liste complète des équations d'énergie de Gibbs pour tous les « end-members » du système ternaire H_2O – HCl – HNO_3.....93

Tableau 6.2 : Liste des paramètres de modèle pour toutes les solutions liquides unaires (H_2O, HCl, & HNO_3).....97

Tableau 6.3 : Liste des paramètres de modèle pour toutes les solutions liquides binaires (H_2O – HCl, H_2O – HNO_3, & HCl – HNO_3) n'intervenant pas dans les solutions unaires (H_2O, HCl, & HNO_3) 98

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1: Tension de vapeur calculée du composé pur de l'eau (H_2O) 31

Figure 3.2: Tension de vapeur calculée du composé pur de l'acide nitrique (HNO_3) 32

Figure 3.3: Tension de vapeur calculée du composé pur de chlorure d'hydrogène (HCl) 33

Figure 4.1 : Différence d'activité calculée entre le composé pur et la solution unaire correspondante 38

Figure 4.2 : Constante d'autodissociation de l'eau (pKw) à 1 bar. 39

Figure 5.1 : VLE complet de H_2O – HCl à 1 atm (760 mmHg).....53

Figure 5.2 : VLE partiel de H_2O – HCl à 1 atm (760 mmHg) 53

Figure 5.3 : Prédiction du VLE partiel de H_2O – HCl à 0.9869 atm (750 mm Hg).....54

Figure 5.4 : Prédiction du VLE partiel de H_2O – HCl à 0.1842 atm (140 mm Hg).....54

Figure 5.5 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 10°C 55

Figure 5.6 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 10°C 55

Figure 5.7 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 20°C 56

Figure 5.8 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 20°C 56

Figure 5.9 : VLE de H_2O – HCl à 25°C 57

Figure 5.10 : Zoom du VLE de H_2O – HCl à 25°C 57

Figure 5.11 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 30°C 58

Figure 5.12 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 30°C 58

Figure 5.13 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 50°C 59

Figure 5.14 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 50°C 59

Figure 5.15 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 55°C 60

Figure 5.16 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 55°C 60

Figure 5.17 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 70°C 61

Figure 5.18 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 70°C 61

Figure 5.19 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 76°C 62

Figure 5.20 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 76°C 62

Figure 5.21 : $\log_{10}$(activité de H_2O et HCl) dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C 63

Figure 5.22 : Activité de H_2O et HCl dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C.....63

Figure 5.23 : Activité de H_2O et HCl dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C et à la pression de saturation (P^{sat}) 64

Figure 5.24 : Degré de dissociation de HCl en solution aqueuse à 25°C et à la pression de saturation (P^{sat}) 65

Figure 5.25 : Degré de dissociation de HCl en solution aqueuse à 50°C et à la pression de saturation (P^{sat}) 65

Figure 5.26 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HCl (« $X_{End\text{-}members}$ » > 5% mol.) 66

Figure 5.27 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HCl (« $X_{End\text{-}members}$ » > 0.3% mol.) 66

Figure 5.28 : VLE de H_2O – HNO_3 à 1 atm (760 mm Hg) 68

Figure 5.29 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.7895 atm (600 mm Hg).....68

Figure 5.30 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.5921 atm (450 mm Hg).....69

Figure 5.31 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.5263 atm (400 mm Hg).....69

Figure 5.32 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.4605 atm (350 mm Hg).....70

Figure 5.33 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.2632 atm (200 mm Hg).....70

Figure 5.34 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.1316 atm (100 mm Hg).....71

Figure 5.35 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.06579 atm (50 mm Hg).....71

Figure 5.36 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0°C 72

Figure 5.37 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 5°C 72

Figure 5.38 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 10°C 73

Figure 5.39 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 15°C 73

Figure 5.40 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 20°C 74

Figure 5.41 : VLE de H_2O – HNO_3 à 25°C 74

Figure 5.42 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 35°C 75

Figure 5.43 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 50°C 75

Figure 5.44 : Activité de H_2O et HNO_3 dans le liquide binaire H_2O – HNO_3 à 25°C 76

Figure 5.45 : Degré de dissociation de HNO_3 en solution aqueuse à 25°C 77

Figure 5.46 : Degré de dissociation de HNO_3 en solution aqueuse à 50°C 77

Figure 5.47 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HNO_3 (« $X_{End\text{-}members}$ » > 5% mol.) 78

Figure 5.48 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HNO_3 (« $X_{End\text{-}members}$ » > 0.3% mol.) 78

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2S	« Two-Sublattice liquid model »;
	Modèle liquide à Deux Sous-réseaux
eGLCM	« electrolyte Generalized Local Composition Model »
	Modèle électrolytique à Composition Locale Généralisé
EMF	« Electro-Motive Force »
	Force électromotrice
H^1NMR	« Proton Nuclear Magnetic Resonance »
	Résonance magnétique nucléaire du proton
IMS	« Isotherm-based Multilayer Sorption model »
	Modèle Isotherme d'Adsorption Multicouche
MQM-PA	« Modified Quasichemical Model in Pair Approximation »
	Modèle Quasichimique Modifié en Approximation par Paires
MQM-QA	« Modified Quasichemical Model in Quadruplet Approximation »
	Modèle Quasichimique Modifié en Approximation par Quadruplets
MSE	« Mixed-Solvent Electrolyte model »
	Modèle d'Électrolyte en Solvant Mixte
NPK	« Nitrogen – Phosphorus – Kalium »
	Azote – Phosphore – Potassium
UNIQUAC	« Universal Quasichemical model »
	Modèle Quasichimique Universel
VLE	« Vapour-Liquid Equilibrium »
	Équilibre Liquide-Vapeur

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Liste complète des équations du modèle 93

Annexe B – Liste complète des paramètres de modèle.....97

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Depuis les premières révolutions industrielles, et l'augmentation exponentielle de la population humaine à travers le globe, l'agriculture s'est transformée tranquillement pour pouvoir subvenir aux besoins de tous. Ces changements se sont produits sur plusieurs fronts en même temps : choix de plantes plus efficaces, améliorations des techniques de culture, et utilisation de fertilisants naturels, puis synthétiques. Ces engrais ont été particulièrement efficaces, permettant d'augmenter le niveau de vie de l'humanité et de la population en général. Leur production a souvent été considérée comme un enjeu majeur pour les sociétés en développement, le signe d'une richesse, ou une forme d'autonomie souveraine.

Historiquement, les fertilisants pouvaient être facilement extraits de sources naturelles comme les déchets organiques végétaux, animaux, et humains, tel que le compost, ou encore de sources minérales de surface, comme les sels de nitrates. Face à l'utilisation massive de ces produits, et à la non-homogénéité des ressources sur la planète, de nouvelles façons de faire ont été mises au point. Ces procédés produisent ce qu'on appelle des fertilisants synthétiques. Ces produits contiennent les nutriments dont les plantes ont besoin pour pouvoir se développer rapidement dans un format le plus adéquat possible pour l'épandage industriel et l'absorption végétale, c'est-à-dire sous forme de petites granules compactes. Dépendamment de l'état naturel du composé à la température extérieure, une forme liquide peut être utilisée, comme dans les cas de l'ammoniaque et de l'urée.

Ce que les plantes consomment peut être séparé en deux grandes catégories, les macronutriments et les micronutriments. Les macronutriments sont appelés NPK; ce qui signifie « Nitrogen – Phosphorus – Kalium » et ce qui correspond en français aux éléments Azote – Phosphore – Potassium. L'azote est représenté sous forme élémentaire comme macronutriment, tandis que le phosphore est représenté par la quantité équivalente de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) présente, et le potassium par la quantité équivalente d'oxyde (K_2O). Les fertilisants sont classés selon ces trois grandes valeurs, et ces valeurs peuvent monter jusqu'à des dizaines de pourcents massiques. Les micronutriments, quant à eux, sont généralement présents en beaucoup plus faibles quantités; de l'ordre de quelques centaines de parties par millions et moins. Ces éléments peuvent varier fortement d'une culture à l'autre, mais parmi ceux-ci, on retrouve principalement le fer (Fe), le bore (B), le cobalt (Co), le zinc (Zn), et le cuivre (Cu).

Comme il est mentionné précédemment, les fertilisants peuvent être séparés par type, mais des engrais composés ou mixtes sont aussi offerts généralement. Ces molécules complexes offrent la possibilité de fournir de l'azote, du phosphore, et du potassium, à des compositions différentes selon les besoins. Il s'agit de solutions mieux adaptées pour des cultures à large spectre, qui ont besoin d'un peu de tout. Comme il est illustré ici, les procédés de cette industrie doivent être en mesure de pouvoir s'adapter aux différentes demandes du marché, et de pouvoir varier les produits.

Du point de vue des procédés, la plupart des engrais inorganiques dits « naturels » sont produits par dissolution et précipitation. Dans le cas de l'azote ou du phosphore, du minerai de nitrate ou de phosphate est issu de dépôts d'anciennes mers asséchées. Dans le cas du potassium, la source principale est un mélange minéral de diverses molécules, appelé potasse; le plus fréquemment des chlorures de potassium, mais aussi des sulfates, des nitrates, des carbonates, ou des hydroxydes. Dans sa version la plus rudimentaire, le minerai est accumulé en tas, et lixivié lentement en vaporisant continuellement de l'eau sur la roche. Ensuite, la solution est envoyée dans des bassins d'évaporation, laissant le soleil fournir son énergie, afin d'augmenter la concentration en sel. Des étapes de purification, et d'ajout d'additif, ont lieu par la suite afin d'obtenir un produit sec, à la composition ajustée au besoin. Ce genre de procédé est principalement utilisé quand une source minérale primaire est disponible, ce qui n'est pas toujours le cas. (SQM, 2018)

Pour les procédés synthétiques, le fertilisant est obtenu sous forme de sel par neutralisation d'un acide par une base. La base privilégiée est l'ammoniac, car elle contient de l'azote utile aux plantes. Depuis le début du 20ième siècle, cette base est produite à partir de ses éléments fondamentaux, soit l'azote et l'hydrogène moléculaire en ratio 1:3, dans des procédés de type Haber – Bosch. Cette famille de procédés implique une première étape de génération d'un gaz de synthèse, suivie d'une étape de conversion par décalage, et de plusieurs étapes de purification pour éliminer tous les éléments indésirables (CO, CO_2) ou nocifs (principalement le soufre) pour les catalyseurs de production d'ammoniac. Typiquement, un flux d'air est mélangé avec du gaz naturel et de la vapeur pour ensuite être injecté dans un réacteur autotherme, où des réactions de reformage à la vapeur et d'oxydation partielle convertissent le gaz naturel et l'oxygène en gaz de synthèse (principalement du CO_2 et du H_2). Le tout alimente une série de réacteurs où la température est diminuée de façon progressive afin de faire réagir les molécules d'eau restantes et

d'augmenter leur conversion en hydrogène. Le gaz résultant est purifié et envoyé vers les réacteurs à lit catalytique, composé principalement d'oxydes de fer, pour la synthèse de l'ammoniac. (Appl, 2011)

Cet ammoniac peut maintenant être utilisé de plusieurs façons. Il sert comme précurseur pour la fabrication de l'acide nitrique, par un procédé de type Ostwald. Ce genre de procédé consiste à faire la combustion catalytique de l'ammoniac avec de l'air, sur un treillis de micro-fils de platine, pouvant contenir aussi d'autres métaux d'alliages comme le rhodium et le palladium. La combustion consomme l'ammoniac et l'oxygène de l'air pour former des oxydes d'azote, aussi appelés NO_x (NO, NO_2). Ces oxydes peuvent aussi se combiner et former des molécules plus complexes (N_2O_3, N_2O_4). Le mélange gazeux ainsi obtenu est mis en contact avec de l'eau liquide dans une colonne, où il y a absorption et réaction des NO_x avec l'eau pour former une solution concentrée d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide nitreux (HNO_2). Plusieurs molécules d'acide nitreux se recombinent ensemble en acide nitrique, en eau, et en NO_x. Les gaz sont récupérés, purifiés et réintroduits en début de procédé. (Thiemann, Scheibler, & Wiegand, 2000)

En proportion moléculaire, l'ammoniac est un bon fournisseur d'azote. Par contre, puisqu'il s'agit d'une base forte, il pourrait être trop dommageable pour les plantes s'il était administré directement comme fertilisant. Il est donc utilisé le plus souvent comme agent neutralisant afin de le transformer en sels solubles. Il est mis en réaction avec des acides de tout type pour former des sels d'ammonium ayant des compositions intéressantes pour le marché. Par exemple, les procédés de la compagnie Yara (anciennement appelée Norsk Hydro) utilisent l'ammoniaque avec de l'acide nitrique pour former le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), un engrais N simple, et également avec de l'acide phosphorique pour former les mono- et di-phosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$), deux engrais NP composites. Les deux solutions d'ammoniaque et d'acide sont mises en contact dans un réacteur mélangeur. La réaction de neutralisation, étant fortement exothermique, vaporise une grande quantité de l'eau de la solution, ce qui concentre davantage le sel résultant de la réaction, jusqu'à atteindre une teneur en eau inférieure à 5% massique. La solution liquide saline résultante est ensuite pompée, chauffée par de la vapeur, et évaporée sous vide, jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0.5% massique. La solution liquide devient donc rapidement un mélange saturé en sel, et puis un sel fondu contenant de l'eau. (Steen, Aasum, & Heggeboe, 1986; Zapp et al., 2000)

Pour tous les procédés décrits ici, on peut remarquer rapidement que les concentrations aqueuses des intrants et des produits d'intérêt varient grandement d'une étape à l'autre. Elles peuvent passer de l'eau pure à une solution acide concentrée, pour ensuite se voir transformées en une solution saline fortement ionique. Pour pouvoir simuler, évaluer, et améliorer tous ces cas d'études possibles, il faut un modèle thermodynamique qui représente bien la réalité de ces solutions liquides, et qui permette d'extrapoler vers des systèmes encore plus complexes.

C'est exactement ce que le Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT) de l'École Polytechnique de Montréal a mis en œuvre au début des années 2000 pour un de ses partenaires industriels, la compagnie de fertilisants Norsk Hydro (devenue Yara par la suite). Un travail de modélisation de grande ampleur sur des systèmes aqueux de sels a été implémenté dans le logiciel de simulation thermodynamique FactSage, ce qui a donné naissance à la banque de données FTfrtz. (Bale et al., 2016)

Ce travail a consisté à adapter un modèle de sels fondus (MQM-PA à deux sous-réseaux) pour l'appliquer à des systèmes salins aqueux, ainsi que de faire la modélisation et l'évaluation critique d'un large système réciproque multi-composant : $\boldsymbol{H_2O - NH_4NO_3 - KNO_3 - NaNO_3 - NH_4Cl - KCl - NaCl}$. Comme il a été illustré précédemment, toutes les espèces de ces systèmes sont d'une importance particulière pour l'industrie des fertilisants, soit comme matières premières, comme produits finaux, ou comme impuretés.

Ce modèle de sels fondus aqueux permet de représenter de manière satisfaisante les systèmes allant de l'eau pure jusqu'aux sels purs. Les développeurs (Chartrand et al., 2002) ont considéré des cations salins anhydres et hydratés, ainsi que des anions salins, se distribuant sur un sous-réseau cationique et un sous-réseau anionique. Des molécules d'eau neutres sont aussi distribuées équitablement sur chacun des deux sous-réseaux.

Par exemple, le système ternaire $Ca(NO_3)_2 - KNO_3 - H_2O$ est représenté par deux sous-réseaux définis ainsi : $\boldsymbol{Ca^{2+}, Ca(H_2O)_m^{2+}, K^+, K(H_2O)_n^+, H_2O^{"+"} // NO_3^-, H_2O^{"-"}}$ avec $\boldsymbol{m}$ = (1..6) et $\boldsymbol{n}$ = (1..8). L'eau est considérée comme une espèce monovalente lorsqu'elle est présente individuellement sur l'un des deux sous-réseaux, et comme une espèce neutre lorsqu'elle est impliquée dans un cation hydraté. (Chartrand & Pelton, 2019) Définis ainsi, les systèmes modélisés sont donc limités à des solutions liquides neutres, où l'absence d'ions proton $\boldsymbol{H^+}$ et

hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$ ne permet pas la prise en compte de la notion d'acidité (pH), et donc empêche la modélisation de la dissociation de l'eau, d'acides ou de bases.

À partir du cadre implémenté pour les solutions de sels fondus aqueuses du modèle MQM-PA, tel qu'il sera illustré au chapitre 2 (section 2.3), il est possible de développer un modèle similaire pour les systèmes de solutions aqueuses à pH variables, et c'est ce qui constitue le cœur de ce mémoire. En ajoutant les ions protons $\boldsymbol{H(H_2O)_m^+}$ et hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$ dans une solution liquide, il est possible de modéliser des systèmes acides et basiques variés. Cette approche permet de tenir compte des niveaux de dissociations individuelles des espèces acides et basiques, et ainsi d'avoir une notion d'acidité réaliste, en plus de respecter les propriétés thermodynamiques globales de la solution.

Dans l'objectif de pouvoir tester cette nouvelle approche, les systèmes binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été décrits et optimisés en utilisant l'approche pour les sels fondus aqueux du modèle MQM-PA de la section 2.3. Pour arriver à modéliser ces systèmes binaires, il faut d'abord fixer les propriétés thermodynamiques des composés purs H_2O, HCl, et HNO_3, en phase liquide et en phase gazeuse (Chapitre 3). Par la suite, il faudra pouvoir reproduire et optimiser chacun de ces composés grâce à une solution liquide unaire équivalente (Chapitre 4). Finalement, il faudra faire l'optimisation thermodynamique des paramètres de chacune des deux solutions liquides binaires (Chapitre 5). Les propriétés volumétriques des solutions liquides ne seront pas prises en compte dans ce modèle. L'objectif à atteindre pour la suite de ce projet serait de fusionner ces deux systèmes à la base de données de sels fondus aqueux de FactSage. Pour ce faire, il resterait à évaluer le système binaire anhydre HNO_3 – HCl, et ainsi de compléter l'étude du système ternaire H_2O – HNO_3 – HCl. Si le tout est fructueux, une extension du système aqueux pourrait être envisagée, tel que l'ajout de bases, d'acides avec plusieurs acidités tel que H_2SO_4, et de tous les sels correspondants.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

2.1 Modèles d'électrolyte aqueux

Pour modéliser les solutions aqueuses, plusieurs théories et modèles différents ont vu le jour. La première de ces théories, qui est encore d'intérêt aujourd'hui, est le modèle de Debye – Hückel. Ces derniers ont été parmi les premiers à démontrer que les solutions contenant des ions n'agissent pas comme des solutions idéales à très basses concentrations.

$$a_i = \gamma_i \frac{[i]}{[i]^\circ} \tag{2.1}$$

$o\text{ù}\ [i]^\circ\ est\ la\ concentration\ de\ i\ \text{à}\ l'état\ de\ référence\ choisi$

$$\log_{10}(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I} \tag{2.2}$$

$o\text{ù}\ A\ est\ une\ constante\ liée\ \text{à}\ l'eau\ pure\ obtenue\ expérimentalement$

$$I = \frac{1}{2}\sum_j z_j^2[j] \tag{2.3}$$

Ils ont ainsi formulé que l'activité d'une espèce ionique ***i*** en solution est proportionnelle à sa concentration molaire ***[i]*** (en moles d'ions par litre de solution), et que la constante de proportionnalité est le coefficient d'activité ($\boldsymbol{\gamma_i}$). Ce coefficient dépend de la force ionique ***I*** de la solution, qui est calculée en supposant qu'il y a dissociation complète, ainsi que de la valence de chacune des espèces ($\boldsymbol{z_j}$). Cette équation n'est toutefois valide que dans une gamme de concentration extrêmement diluée, allant de l'eau pure jusqu'à 10^{-4} molaire d'espèces ioniques, avant que les valeurs calculées ne divergent des valeurs expérimentales. (Debye & Hückel, 1923)

Plus tard dans sa vie, Debye suggéra que l'énergie potentielle d'une solution est diminuée par l'interaction électronique des ions, où les cations et les anions dans le volume de la solution préfèrent s'entourer librement d'ions de charge opposée, similairement à l'agencement de ces mêmes ions dans une structure cristallographique rigide. (Debye, Fuoss, Mark, & Smyth, 1954)

L'équation de Debye – Hückel a été améliorée à travers le temps, pour être étendue à une plus large gamme de concentration. La première extension, ou du moins la plus connue, est celle

proposée par Guggenheim. Par contre, ce modèle reste valide sur une gamme de concentration fortement diluée, allant jusqu'à 0.1 molaire d'espèces ioniques. (Guggenheim & Turgeon, 1955)

$$\log_{10}(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba_i\sqrt{I}} \tag{2.4}$$

où A & B $sont\ des\ constantes\ liées$ à $l'eau\ pure\ obtenues\ expérimentalement$

Ici, la constante $\boldsymbol{a_i}$ est le diamètre effectif de l'espèce ionique $\boldsymbol{i}$, exprimé en angström (Å). Cette formulation de Guggenheim de la théorie de Debye – Hückel est celle qui est le plus souvent enseignée de nos jours, avec des valeurs de $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{a}$ pré-tabulées dans des compilations, facilement accessibles pour les ingénieurs modernes. (Han, 2002)

Travaillant à partir de la formulation proposée par Guggenheim, en observant expérimentalement que le terme $\boldsymbol{\frac{1}{z_i^2}\log_{10}(\gamma_i)}$ était approximativement proportionnel à la force ionique $\boldsymbol{I}$, Bromley propose une nouvelle extension à l'équation de Debye – Hückel. Cette nouvelle forme permet d'augmenter la validité du modèle jusqu'à des concentrations faiblement diluées, allant maintenant jusqu'à 6 molals, ou moles d'espèces ioniques par kilogramme d'eau. (Bromley, 1973; Jaworski, Czernuszewicz, & Gralla, 2011)

$$\log_{10}(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6Bz_i^2)I}{\left(1 + \frac{1.5}{z_i^2}I\right)^2} + BI \tag{2.5}$$

où A & B $sont\ des\ constantes\ obtenues\ expérimentalement$

Repoussant toujours les limites du domaine de validité du modèle, Zemaitis propose de faire une expansion de la formule de Bromley, en rajoutant des termes d'ordres supérieurs (quadratique, cubique, etc.) après le terme linéaire de la force ionique $\boldsymbol{BI}$.

$$\log_{10}(\gamma_i) = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6Bz_i^2)I}{\left(1 + \frac{1.5}{z_i^2}I\right)^2} + BI + CI^2 + DI^3 + \cdots \tag{2.6}$$

où $A, B, C, D, \ldots$ $sont\ des\ constantes\ obtenues\ expérimentalement$

Si l'équation de Bromley – Zemaitis est définie simplement jusqu'au terme cubique $\boldsymbol{DI^3}$, le domaine de validité en concentration de ce modèle peut être étendu jusqu'à des valeurs fortement concentrées, allant toujours de l'eau pure jusqu'à 30 molals d'espèces ioniques. Ce modèle est d'ailleurs implémenté dans divers logiciels commerciaux, tels que ceux offerts par la compagnie OLI Systems. (Jaworski et al., 2011; Zemaitis, Clark, Rafal, & Scrivner, 1986)

En parallèle de l'approche proposée par Guggenheim, Bromley, et Zemaitis pour l'extension de l'équation de Debye – Hückel, le modèle Quasichimique Universel (UNIQUAC) a fait son apparition dans les années 1970 (Abrams & Prausnitz, 1975; Mauer & Prausnitz, 1978), et a été de nombreuses fois raffiné afin d'augmenter le domaine de validité et la précision du modèle. Ces diverses extensions ont donné ce qu'on appelle maintenant le modèle UNIQUAC étendu (exUNIQUAC), qui est la version la plus répandue. (Thomsen, 1997; Wisniewska-Goclowska & Malanowski, 2001)

Le modèle UNIQUAC a été élaboré sur la base d'une représentation atomique par sous-réseaux, c'est-à-dire que la distribution des espèces moléculaires et ioniques dans le système se fait sur des emplacements préétablis, et donc que ces composés ont des premiers voisins prédéterminés. Ce concept vient rejoindre la proposition de Debye selon laquelle les anions s'entouraient préférentiellement de cations, et vice versa, ce qui implique qu'ils auraient, par définition, des premiers voisins.

$$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\gamma_i^C\right) + \ln(\gamma_i^R) \tag{2.7}$$

Initialement, le modèle UNIQUAC a introduit deux sortes de contributions différentes pour l'excès d'énergie libre de Gibbs du système, ou son équivalent spécifique, le coefficient d'activité. La contribution combinatoire $\boldsymbol{C}$ est un terme associé à l'entropie du système. Elle représente la déviation par rapport à l'idéalité en fonction de la forme des espèces chimiques. Elle est calculée uniquement à partir des paramètres des composés purs, en utilisant le volume et la surface intrinsèques de chacune des molécules non-ionisées dans le système. La contribution résiduelle $\boldsymbol{R}$ est un terme associé à l'enthalpie du système. Elle représente les interactions binaires entre chacune des diverses espèces dans le mélange. Elle est calculée en tenant compte de paramètres empiriques d'interactions, qui dépendent de la température. Pour les équations

complètes, le lecteur peut se référer à la section 2.3; équations (2.17). (Abrams & Prausnitz, 1975; Mauer & Prausnitz, 1978)

$$\ln(\gamma_W) = \ln(\gamma_W^C) + \ln(\gamma_W^R) + \ln(\gamma_W^{DH}) \tag{2.8}$$

$$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\frac{\gamma_i^C}{\gamma_i^{C\infty}}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^{R\infty}}\right) + \ln(\gamma_i^{*DH}) \tag{2.9}$$

Dans le modèle étendu exUNIQUAC, plusieurs différences sont à noter. Un terme de Debye – Hückel est ajouté pour tenir compte des forces électrostatiques. L'eau et les autres espèces chimiques sont considérées séparément, avec des points de référence différents, et donc des équations différentes. L'eau de la solution aqueuse est toujours comparée au point de référence de l'eau pure, mais les espèces chimiques sont maintenant comparées à une solution similaire à dilution infinie. Les deux paramètres volumiques et surfaciques de la contribution entropique sont maintenant considérés comme des variables du modèle, plutôt que d'être basés sur des propriétés physiques. Ils sont ajustés en se basant sur des données expérimentales; plus précisément des propriétés thermiques, comme l'enthalpie de dilution ou la capacité calorifique. L'expression du terme $\boldsymbol{\gamma_W^{DH}}$ est différente de l'équation classique de Debye – Hückel. Par contre, l'équation pour le terme $\boldsymbol{\gamma_i^{*DH}}$ est exactement celle de Guggenheim; équation (2.4). (Aqueous Solutions ApS, 2006; Thomsen, 1997)

Tout comme l'équation de Bromley – Zemaitis, le modèle exUNIQUAC offre un domaine de validité en concentration qui peut aller jusqu'à des valeurs fortement concentrées. Tout dépendamment des espèces chimiques impliquées, Thomsen a démontré que le modèle restait valide jusqu'à des concentrations voisines de 30 molals dans la plupart des cas, et même jusqu'à 80 molals comme dans le cas de l'eau et l'ammoniac. (Thomsen & Rasmussen, 1999)

Par une approche complétement différente de celles montrées précédemment, un modèle développé par Pitzer a fait son apparition dans les années 1970. Les équations dites « de Pitzer » sont un développement du viriel de l'excès de l'énergie libre de Gibbs, qui est thermodynamiquement exact si tous les termes de la série sont pris en compte. Toutefois, une troncature peut être faite à un certain ordre, si le nombre d'espèces incluses dans la solution est élevé. Les coefficients de l'équation sont des combinaisons linéaires de paramètres constants, et correspondent aux niveaux d'interactions (binaires, ternaires, etc.) entre les composés

moléculaires ou ioniques. (Pitzer, 1973, 1991; Pitzer & Kim, 1974; Pitzer & Mayorga, 1973, 1974)

$$\frac{G^{ex}}{WRT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \cdots \tag{2.10}$$

Ici, la constante $\boldsymbol{W}$ est la masse d'eau du système (en kilogrammes) et les variables $\boldsymbol{m_i}$, $\boldsymbol{m_j}$, $\boldsymbol{m_k}$ sont les molalités des espèces moléculaires ou ioniques $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$. La fonction $\boldsymbol{f(I)}$ correspond à l'équation de Debye – Hückel. Les paramètres $\boldsymbol{\lambda_{ij}(I)}$ correspondent à des termes d'interactions binaires entre les espèces $\boldsymbol{i}$ et $\boldsymbol{j}$, et dépendent de la force ionique, mais aussi de la température et de la pression. Les paramètres $\boldsymbol{\mu_{ijk}}$ sont des termes d'interactions ternaires, et sont généralement définis comme constants. En suivant la même logique, des termes d'ordres supérieurs peuvent être introduits, si nécessaire. Chacun de ces paramètres doit être optimisé à partir de données expérimentales.

Le modèle de Pitzer offre un domaine de validité tout aussi étendu que les modèles précédents, allant jusqu'à des concentrations fortement concentrées. Les premiers résultats rapportés par Pitzer et son équipe proposaient des jeux de paramètres qui étaient en excellent accord avec les données expérimentales jusqu'à une concentration de 6 molals. (Pitzer & Kim, 1974; Pitzer & Mayorga, 1973, 1974) Des systèmes optimisés plus récemment étendent cette gamme de concentration jusqu'à environs 30 molals. (Ge, Zhang, Guo, & Wang, 2008; Jaworski et al., 2011; Kim & Frederick, 1988a, 1988b)

Tous les modèles exposés ici, que ce soit celui de Debye – Hückel, Guggenheim, Bromley – Zemaitis, UNIQUAC, ou celui de Pitzer, ont tous plus ou moins la même utilité, soit de prédire les comportements de l'eau, et de solutions aqueuses d'ions. Les niveaux de concentrations modélisés peuvent être très élevés dans certains cas, jusqu'à atteindre les seuils de saturation pour plusieurs sels. Par contre, ce produit nouvellement précipité ne peut en aucun cas être représenté par un modèle aqueux. C'est là qu'entrent en jeu les modèles de sels fondus.

2.2 Modèles de sels fondus

Comme il a déjà été mentionné précédemment, les éléments chimiques ont des préférences face à leur agencement dans des structures complexes, ce qui se traduit par leur choix de sous-réseaux

dans une structure cristallographique rigide, ou encore la probabilité de leur voisinage dans un liquide. Pour un alliage, on se retrouve avec des éléments neutres ou des défauts qui sont distribués dans un solide qui a au moins deux sous-réseaux, un représentant la structure cristalline désirée et un autre pour les espaces interstitiels. Pour un sel, il s'agit plutôt de composés ionisés qui sont répartis sur deux réseaux cristallographiques différents, un réseau pour les espèces cationiques et un autre pour les espèces anioniques.

Par contre, ces différents arrangements solides subissent les effets de la température. Pour les systèmes qui ne sont pas fortement ordonnés, comme les alliages, en augmentant la quantité d'énergie dans le système, les espèces peuvent commencer à s'introduire dans de mauvais sous-réseaux, et tranquillement "brouiller" la différence entre les sous-réseaux, jusqu'à la fonte du composé. À ce point, ces systèmes perdent à la fois l'ordonnancement à courte et à longue distance. Pour les systèmes fortement ordonnés, comme les sels, l'effet de la température sur l'ordonnancement à courte distance est moindre jusqu'au point de fusion du composé, où tout aspect d'ordonnancement à longue distance disparaît. Dans ce cas, même si deux ions suffisamment éloignés ne peuvent plus être distingués comme faisant partie d'un même sous-réseau, il y aura toujours une préférence suite à l'interaction électronique des ions, ce qui correspond à un ordonnancement à courte distance.

Cette interaction ionique a déjà été mentionnée pour les solutions aqueuses (Section 2.1) comme étant une proposition de Debye (Debye et al., 1954), mais son application aux solutions liquides métalliques et ioniques provient de Temkin. (Temkin, 1945) Ce dernier a proposé l'existence de deux sous-réseaux (cationique et anionique), et a suggéré que l'entropie combinatoire, ou configurationelle, pour un mélange de sels pouvait être estimée en supposant que tous les cations se mélangeaient aléatoirement entre eux, et similairement pour les anions.

Dans un effort d'obtenir un modèle représentant de façon réaliste les solutions liquides faiblement et fortement ordonnées, le modèle liquide à Deux Sous-réseaux (2S) a été proposé par Hillert & Staffansson. (Hillert & Staffansson, 1975) Initialement, le modèle considérait deux sous-réseaux avec un nombre de sites égal, ce qui impliquait que les espèces ioniques réparties devaient avoir la même valence. Le modèle 2S original supposait aussi qu'il n'y avait la possibilité de lacune que sur un seul des deux sous-réseaux; équations (2.11). Ce modèle a par la suite été étendu et généralisé pour tenir compte de nombres de sites différents sur chaque sous-

réseau, pour inclure en même temps des lacunes sur les deux sous-réseaux, ainsi que pour permettre la modélisation de systèmes multi-composants. (Fernandes Guillermet, Hillert, Jansson, & Sundman, 1981; Hillert, Jansson, Sundman, & Agren, 1985)

Le modèle 2S, et les modèles à deux sous-réseaux de façon plus générale, ont été utilisés de façon convaincante pour des systèmes liquides d'oxydes (Hillert, Selleby, & Sundman, 1990; Sundman, 1991a), de silicates (Hillert, Sundman, & Wang, 1990; Mao, Hillert, Selleby, & Sundman, 2006), de sulfures (Fernandes Guillermet et al., 1981; Hillert & Staffansson, 1975), d'alliages métalliques (Jönsson & Agren, 1987; Kjellqvist, 2009), et de sels fondus (Hillert et al., 1985).

Comme exemple parmi ces références, on retrouve le système multi-composant de métaux et d'oxydes liquides Ca – Fe – O. (Hillert, Selleby, et al., 1990) La répartition des espèces sur les deux sous-réseaux est la suivante : $(Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_P(O^{2-}, Va)_Q$. La répartition choisie pour le système de silicates CaO – SiO_2 est $(Ca^{2+})_P(O^{2-}, SiO_4^{4-}, SiO_2^0)_Q$. (Hillert, Sundman, et al., 1990) Pour le système de sulfures Fe – S, une structure telle que $(Fe^{2+}, Va^{2+})_1(S^{2-}, Va^{2-})_1$ a été proposée. (Fernandes Guillermet et al., 1981)

$$Pour\ un\ système\ simple\ défini\ tel\ que : \left(C_i^{v_i}\right)_P\left(A_i^{v_i}, Va, B_i^0\right)_Q$$

$$g_m = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} g^o_{C_i:A_j} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} g^o_{C_i} + Q \sum_i y_{B_i} g^o_{B_i} +$$
$$RT\left[P \sum_i y_{C_i} \ln\left(y_{C_i}\right) + Q\left(\sum_i y_{A_i} \ln\left(y_{A_i}\right) + y_{Va} \ln\left(y_{Va}\right) + \sum_i y_{B_i} \ln\left(y_{B_i}\right)\right)\right] + g_m^{Ex} \tag{2.11}$$

$$P = \sum_i (-v_i) y_{A_i} + Q y_{Va} \quad Q = \sum_i v_i y_{C_i}$$

Dans cet exemple général, les espèces chimiques du système sont réparties sur deux sous-réseaux, représentés par les espèces génériques entre parenthèses. Les cations $\boldsymbol{C_i^{v_i}}$ sont seuls sur un sous-réseau. Les anions $\boldsymbol{A_i^{v_i}}$ sont regroupés avec les lacunes (« vacancies ») $\boldsymbol{Va}$, ainsi que les éléments neutres $\boldsymbol{B_i^0}$ sur l'autre sous-réseau. L'indice $\boldsymbol{i}$ indique un constituant spécifique. L'exposant $\boldsymbol{v_i}$ représente la charge des composés ioniques, donc la valence ainsi que le signe, ou

bien $\mathbf{0}$ pour les éléments neutres. La variable $\boldsymbol{y}$ représente la fraction de sites occupés par un des composés. Les variables $\boldsymbol{P}$ et $\boldsymbol{Q}$ indiquent le nombre de sites pour chaque sous-réseau. Pour que le modèle fonctionne, les nombres de sites $\boldsymbol{P}$ et $\boldsymbol{Q}$ doivent varier en fonction de la composition, pour maintenir l'électroneutralité. Si on se rapporte à l'exemple du système Ca – Fe – O, on remarque que les cations ne sont pas nécessairement balancés par des anions, étant donné que les lacunes sont toujours indiquées comme neutres. Il s'agit d'une particularité du modèle; les lacunes $\boldsymbol{Va}$ sont supposés avoir une valence égale à $\boldsymbol{Q}$. (Sundman, 1991b)

L'équation d'énergie de Gibbs est définie par rapport à $\boldsymbol{P} + \boldsymbol{Q}(\mathbf{1} - \boldsymbol{y_{Va}})$ moles d'atomes. Le terme en RT est l'entropie de mélange idéale. Le terme $\boldsymbol{g_m^{Ex}}$ est l'énergie de Gibbs en excès, qui est généralement définie comme une sommation des interactions entre les espèces d'un même sous-réseau. La première ligne de l'équation (2.11) représente l'énergie de Gibbs de référence de la solution et est composée d'une sommation d'énergies de formation. Le terme $\boldsymbol{g^o_{C_i:A_j}}$ représente l'énergie de formation pour $(\boldsymbol{v_i} + -\boldsymbol{v_j})$ moles d'atomes du composé pur liquide $\boldsymbol{C_iA_j}$, et les termes $\boldsymbol{g^o_{B_i}}$ et $\boldsymbol{g^o_{C_i}}$ désigne les énergies de formation molaire des constituants liquides $\boldsymbol{B_i}$ et $\boldsymbol{C_i}$. (Sundman, 1991b)

Il a déjà été mentionné que le modèle 2S, et les modèles à deux sous-réseaux de façon plus générale, ont été utilisés de façon convaincante pour des systèmes liquides variés. Pour les sels fondus, le système prototype (2.11) se simplifie grandement. Étant donné que ces systèmes ne peuvent contenir de lacunes sur leurs sous-réseaux et que l'entièreté des composés est sous forme ionique, plusieurs des termes des équations (2.11) disparaissent.

Par contre, tout comme pour l'exemple du système des silicates, il est possible d'inclure des ions complexés dans le système. Une espèce saline qui est connue pour ce phénomène de complexation est le fluorure de zinc (ZnF_2). Ainsi, un système binaire de sel fondu tel que KF – ZnF_2 pourrait être défini comme $(K^+, Zn^{2+})_P(F^-, ZnF_4^{2-}, Zn_2F_6^{2-}, Zn_6F_{14}^{2-})_Q$. Cette description permet d'introduire trois compositions d'ordonnancement, qui peuvent être mises en évidence par des mesures d'enthalpies de mélange (Kleppa & Wakihara, 1976), ou encore par spectroscopie Raman. (Dracopoulos, Kastrissios, & Papatheodorou, 2005)

$$Pour\ un\ système\ de\ sel\ fondu\ défini\ tel\ que : \left(C_i^{v_i}\right)_P \left(A_i^{v_i}\right)_Q$$

$$g_m = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} g^o_{C_i:A_j} + RT\left[P\sum_i y_{C_i}\ln\left(y_{C_i}\right) + Q\sum_i y_{A_i}\ln\left(y_{A_i}\right)\right] + g_m^{Ex} \tag{2.12}$$

$$P = \sum_i (-v_i) y_{A_i} \quad Q = \sum_i v_i y_{C_i}$$

Du fait que l'entropie est basée sur un mélange aléatoire des espèces sur chacun des sous-réseaux séparément, le modèle 2S ne permet pas facilement de faire prédominer une paire cation-anion par rapport à une autre, ce qui donne des résultats plutôt mitigés dans la majorité des cas de systèmes réciproques (comme c'est le cas pour les systèmes complexes de sels fondus).

Un modèle plus général a été développé pour remédier à ce problème. Le Modèle Quasichimique Modifié à 2 sous-réseaux dans l'Approximation des Paires (MQM-PA) permet de tenir compte de l'influence des paires cation-anion dans la représentation de l'entropie dite « configurationnelle », en plus de la contribution des ions individuels. (Chartrand & Pelton, 2001a)

Les cations $\boldsymbol{C_i}$ et les anions $\boldsymbol{A_j}$ ont respectivement des charges $\boldsymbol{p_i}$ et $\boldsymbol{q_j}$. L'énergie de Gibbs par mole de paires $\boldsymbol{g}$ est composée, comme pour le modèle 2S, d'une sommation d'énergies de formation des paires $\boldsymbol{g^o_{C_i/A_j}}$. Ces termes sont définis par l'équation (2.15), où les paramètres $\boldsymbol{g^o_{C_{1/p_i}A_{1/q_j}}}$ désignent l'énergie de formation des composés purs par charge équivalente. Cette énergie de formation est donc équivalente à $\boldsymbol{g^o_{C_{q_j}A_{p_i}}}$ divisée par $\boldsymbol{p_i \cdot q_j}$, où $\boldsymbol{C_{q_j}A_{p_i}}$ est le composé pur liquide réel désiré.

Les paramètres $\boldsymbol{Z^{C_i}_{C_i/A_j}}$ et $\boldsymbol{Z^{A_j}_{C_i/A_j}}$ sont les nombres de coordination d'un cation $\boldsymbol{C_i}$ ou d'un anion $\boldsymbol{A_j}$ pour une paire cation-anion $\boldsymbol{C_i/A_j}$ donnée. Il s'agit d'une valeur constante qui représente le nombre de premiers voisins autour d'une espèce ionique centrale $\boldsymbol{C_i}$ ou $\boldsymbol{A_j}$. Comme l'indique l'équation (2.14), ces nombres de coordination sont reliés entre eux à cause de l'électroneutralité qui doit être respectée.

Pour chaque paire cation-anion $\boldsymbol{C_i/A_j}$, les nombres de coordination sont reliés aux charges spécifiques du cation et de l'anion (équation (2.14) gauche). L'équation (2.14) droite correspond à l'électroneutralité de la solution. Les termes $\boldsymbol{n_{C_i}}$ et $\boldsymbol{n_{A_j}}$ sont les nombres de moles des espèces ioniques $\boldsymbol{C_i}$ et $\boldsymbol{A_j}$, respectivement. Il a été mentionné qu'un nombre de coordination de 5 pour les espèces monovalentes offre une bonne précision de modélisation. (Chartrand & Pelton, 2001a)

$$Pour\ un\ système\ de\ sel\ fondu\ défini\ tel\ que : \left(C_i^{p_i}\right)\left(A_j^{q_j}\right)$$

$$g = \frac{G}{\sum_{i,j} n_{C_i/A_j}} = \sum_i \sum_j X_{C_i/A_j} g^o_{C_i/A_j} +$$

$$RT\left[\sum_i \left(\sum_j X_{C_i/A_j}/Z^{C_i}_{C_i/A_j}\right)\ln\left(X_{C_i}\right) + \sum_j \left(\sum_i X_{C_i/A_j}/Z^{A_j}_{C_i/A_j}\right)\ln\left(X_{A_j}\right)\right] + \tag{2.13}$$

$$RT\left[\sum_i \sum_j X_{C_i/A_j} \ln\left(X_{C_iA_j}/Y_{C_i}Y_{A_j}\right)\right] +$$

$$\sum_i \sum_{j\neq i} \sum_k \left(X_{C_i/A_k} X_{C_j/A_k}/Y_{A_k}\right) \Delta g_{C_iC_j/A_k} + \sum_i \sum_j \sum_{k\neq j} \left(X_{C_i/A_j} X_{C_i/A_k}/Y_{C_i}\right) \Delta g_{C_i/A_jA_k}$$

$$\text{Électroneutralité}$$

$$\frac{Z^{C_i}_{C_i/A_j}}{Z^{A_j}_{C_i/A_j}} = \frac{p_i}{q_j} \qquad \sum_i p_i X_{C_i} = \sum_j q_j X_{A_j} \tag{2.14}$$

$$\text{Énergie de formation}$$

$$g^o_{C_i/A_j} = \left(\frac{p_i}{Z^{C_i}_{C_i/A_j}}\right) g^o_{C_{\frac{1}{p_i}} A_{\frac{1}{q_j}}} = \left(\frac{q_j}{Z^{A_j}_{C_i/A_j}}\right) g^o_{C_{\frac{1}{p_i}} A_{\frac{1}{q_j}}} \tag{2.15}$$

$$g^o_{C_{\frac{1}{p_i}} A_{\frac{1}{q_j}}} = \frac{g^o_{C_{q_j} A_{p_i}}}{p_i \cdot q_j}$$

Les paramètres $\boldsymbol{X_{C_i/A_j}}$ indiquent les fractions de paire $\boldsymbol{C_i/A_j}$; $\boldsymbol{X_{C_i}}$ et $\boldsymbol{X_{A_j}}$ désignent les fractions de site cationique et anionique; et $\boldsymbol{Y_{C_i}}$ et $\boldsymbol{Y_{A_j}}$ représentent les fractions de site équivalent en coordination. Les termes $\boldsymbol{Y_{C_i}}$ et $\boldsymbol{Y_{A_j}}$ sont calculés à partir des fractions de paires : $\boldsymbol{Y_{C_i}} = \sum_j \boldsymbol{X_{C_i/A_j}}$ et $\boldsymbol{Y_{A_j}} = \sum_i \boldsymbol{X_{C_i/A_j}}$. Les termes $\Delta \boldsymbol{g_{C_iC_j/A_k}}$ et $\Delta \boldsymbol{g_{C_i/A_jA_k}}$ représentent les interactions binaires « deuxièmes voisins », donc les interactions entre deux cations pour un même anion, ou vice versa. Ces paramètres peuvent être évalués à partir de données expérimentales pour des systèmes à cation ou à anion communs.

Le modèle MQM-PA a été principalement utilisé dans le cadre de la modélisation de systèmes chimiques pour la production de fertilisants anhydres. Comme preuve de concept, le système complexe de sels fondus $\boldsymbol{Li, Na, K//F, Cl, SO_4}$ a été étudié. (Chartrand & Pelton, 2001a) Des résultats pour des systèmes aqueux ont aussi été publiés plus récemment, et ils seront présentés plus en détails à la section 2.3. (Chartrand & Pelton, 2019) Toutefois, étant donné qu'il ne permet pas de prendre en compte simultanément l'ordonnancement à courte distance entre les premiers voisins et entre les seconds voisins, le modèle MQM-PA donne des résultats non-satisfaisants pour des systèmes comme $\boldsymbol{K, Mg//F, Cl}$.

Ainsi, pour l'application générale aux systèmes de sels fondus, ce modèle a été finalement mis de côté pour faire place à une version plus élaborée, le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQM-QA). Au lieu d'être basé sur des paires cations-anions $\boldsymbol{C_i/A_j}$, ce modèle est plutôt basé, comme son nom l'indique, sur des quadruplets $\boldsymbol{C_iC_jA_kA_m}$, constitués de deux cations et deux anions sur leurs sous-réseaux respectifs.

Pour un même cation doublé ainsi qu'un même anion doublé, tel que $\boldsymbol{Q_2X_2}$, le quadruplet correspondant permet de représenter une paire $\boldsymbol{C_i/A_j}$ comme dans le modèle précédent. S'il y a deux cations différents pour un même anion doublé ou vice versa ($\boldsymbol{QRX_2}$ ou $\boldsymbol{Q_2XY}$), le quadruplet correspondant représente les interactions binaires « deuxièmes voisins », tout comme dans le MQM-PA. Le quadruplet $\boldsymbol{QRXY}$, où tous les cations et anions sont différents, permet de tenir compte des interactions réciproques du système. Le modèle MQM-QA offre une précision de modélisation très satisfaisante, et a été utilisé avec succès à plusieurs reprises pour de nombreux systèmes de sels fondus. (Chartrand & Pelton, 2001b, 2002; Renaud, Robelin, Gheribi, & Chartrand, 2011; Robelin & Chartrand, 2013)

En combinant entre eux plusieurs modèles ou théories vues précédemment, il est possible d'obtenir des modèles de sels fondus aqueux couvrant toute la gamme de compositions. C'est ce qui sera présenté dans la prochaine section.

2.3 Modèles mixtes de sels fondus aqueux

Comme il a été présenté précédemment, les modèles aqueux et ceux pour les sels fondus n'ont pas le même domaine de validité. Des modèles mixtes ont été développés plus récemment afin de pouvoir modéliser une solution sur la gamme complète de composition, allant de l'eau pur jusqu'aux sels anhydres.

Le premier modèle mixte présenté ici est le modèle d'Électrolyte en Solvant Mixte (Mixed-Solvent Electrolyte, MSE). Ce modèle tient compte de trois types de contribution, soit les interactions à courte, moyenne, et longue distance pour définir le coefficient d'activité d'une espèce ionique. (Wang, Anderko, & Young, 2002)

$$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\gamma_i^{SR}\right) + \ln(\gamma_i^{MR}) + \ln(\gamma_i^{LR}) \tag{2.16}$$

Les interactions à courte distance (***SR***) sont incorporées en utilisant la même définition que dans le modèle UNIQUAC; équations (2.17). Les termes combinatoire et résiduel sont inclus pour représenter la déviation à l'idéalité par la forme et par les interactions des composés chimiques. Leur état de référence est leur solution à dilution infinie, comme c'est le cas dans le modèle exUNIQUAC. Des paramètres de modèle sont inclus dans les deux termes, soit un par espèce pure ou ionique pour le terme combinatoire, et un par interaction binaire pour le terme résiduel.

Les interactions à moyenne distance (***MR***) sont incluses à l'aide d'une équation de type viriel, comme c'est le cas pour les équations de Pitzer; équations (2.18). Cette équation n'inclut toutefois que les termes d'ordre 2. Les paramètres binaires $\boldsymbol{B_{ij}(I)}$ sont définis de façon similaire au modèle de Pitzer, et dépendent de la force ionique ainsi que d'un jeu de constantes comme paramètres de modèle.

Les interactions à longue distance (***LR***) sont prises en compte par une équation de type Debye – Hückel. Celle utilisée dans ce modèle est une extension de l'équation de Debye – Hückel proposée par Pitzer; équations (2.19). Elle tient compte de la dépendance de la constante diélectrique du mélange électrolytique en fonction de sa composition; ce qui résulte en une nette

amélioration des performances de modélisation des forces électrostatiques, mais ce qui ajoute aussi un paramètre de modèle supplémentaire. (Pitzer, 1973, 1980; Wang et al., 2002)

En se basant sur les mêmes équations que pour le modèle MSE, Kovalenko et son équipe ont développé une généralisation de l'équation des interactions à courte distance, qu'ils ont nommée Modèle électrolytique à Composition Locale Généralisé (eGLCM). (Kovalenko, Maksimov, Arkhipin, & Voronin, 2017; Maksimov & Kovalenko, 2016) En ajoutant un terme dépendant de la pression, en contraste avec celui dépendant de la température ($\boldsymbol{\tau_{ij}}$) qui est normalement présent, il est possible de reproduire à la fois les équations des modèles UNIQUAC, Wilson, et Tsuboka – Katayama. (Abrams & Prausnitz, 1975; Tsuboka & Katayama, 1975; Wilson, G. M., 1964)

$$\frac{G_{SR}^{ex}}{RT\sum_i n_i} = \frac{G_{Comb.}^{ex}}{RT\sum_i n_i} + \frac{G_{Rés.}^{ex}}{RT\sum_i n_i}$$

$$\frac{G_{Comb.}^{ex}}{RT\sum_i n_i} = \sum_i x_i \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2}\sum_i q_i x_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i}$$

$$\frac{G_{Rés.}^{ex}}{RT\sum_i n_i} = -\sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_i \tau_{ij}\right) + \sum_i x_i \ln\left(\sum_j \rho_{ij} x_j\right) \tag{2.17}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \tau_{ij} = \rho_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right)$$

$$\frac{G_{MR}^{ex}}{RT\sum_i n_i} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x)$$

$$B_{ij}(I) = b_{ij} + c_{ij} \cdot \exp\left(a_1\sqrt{I} + a_2 I\right) \tag{2.18}$$

$$\frac{G_{LR}^{ex}}{RT\sum_i n_i} = -\frac{4A_x I}{\rho} \cdot \ln\left(\frac{1+\rho\sqrt{I}}{\sum_i\left(x_i\left[1+\rho\sqrt{I^0}\right]\right)}\right)$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_i x_i z_i^2 \quad I^0 = \frac{1}{2}z_i^2 \quad A_x = \frac{1}{3}(2\pi N_A d_s)^{1/2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_S k_B T}\right)^{3/2} \tag{2.19}$$

Dans les équations précédentes, il est à noter que la nomenclature utilisée diffère légèrement de celle présentée dans la section des modèles aqueux (Section 2.1). (Wang et al., 2002) Pour les équations (2.17) relatives aux interactions à courte distance, les termes $\boldsymbol{n_i}, \boldsymbol{x_i}, \boldsymbol{q_i}$ et $\boldsymbol{r_i}$ représentent, respectivement, le nombre de moles, la fraction molaire, le volume de Van der Waals et la surface équivalente pour le composé ionique ou moléculaire $\boldsymbol{i}$. Comme il a déjà été mentionné dans la section du modèle exUNIQUAC, les deux variables de volume et de surface peuvent être considérées comme des paramètres de modèle, et donc être ajustées au besoin pour améliorer la précision des calculs. Le terme $\boldsymbol{Z}$ est le nombre de coordination; il est généralement fixé à 10, une valeur approximative entre une maille cubique (Z = 6) et une maille hexagonale (Z = 12). Les termes $\boldsymbol{a_{ij}}$ et $\boldsymbol{\rho_{ij}}$ sont des paramètres d'interactions binaires, et ne sont pas symétriques ($\boldsymbol{a_{ij}} \neq \boldsymbol{a_{ji}}$ et $\boldsymbol{\rho_{ij}} \neq \boldsymbol{\rho_{ji}}$). Lorsque $\boldsymbol{\rho_{ij}} = 1$, on obtient les équations du modèle UNIQUAC. De même, lorsque $\boldsymbol{q_i} = 1$ et $\boldsymbol{r_i} = 1$, les équations sont équivalentes à celles du modèle Tsuboka – Katabaya. Finalement, lorsque les trois termes ($\boldsymbol{\rho_{ij}}$, $\boldsymbol{q_i}$ et $\boldsymbol{r_i}$) sont égaux à 1, on obtient le modèle de Wilson. (Kovalenko et al., 2017; Maksimov & Kovalenko, 2016)

Pour les équations (2.18) relatives aux interactions à moyenne distance, le terme $\boldsymbol{B_{ij}(I)}$ représente les interactions entre les espèces chargées qui ne sont pas prises en compte à longue distance. C'est donc un paramètre d'interaction binaire qui dépend de la force ionique du mélange ($\boldsymbol{I}$), équivalent au terme $\lambda_{ij}(I)$ de l'équation de Pitzer (Section 2.1). Ce terme est supposé symétrique; $\boldsymbol{B_{ij}(I)} = \boldsymbol{B_{ji}(I)}$ et $\boldsymbol{B_{ii}(I)} = \boldsymbol{B_{jj}(I)} = \boldsymbol{0}$. Les constantes $\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$, $\boldsymbol{b_{ij}}$ et $\boldsymbol{c_{ij}}$ sont des paramètres de modèle, et doivent donc être optimisées à partir de données expérimentales. La force ionique $\boldsymbol{I}$ est définie par une des équations (2.19). (Wang et al., 2002)

Pour les équations (2.19) relatives aux interactions à longue distance, le terme $\boldsymbol{\rho}$ est une constante empirique. Elle a été fixée à une valeur de 14 par Wang et al. dans leur étude du modèle MSE.

Les termes $\boldsymbol{\varepsilon_s}$ et $\boldsymbol{d_s}$ sont, respectivement, la constante diélectrique et le volume molaire de la solution. Ces deux variables sont généralement obtenues à partir de valeurs expérimentales. Les termes restants sont des constantes physiques : $\boldsymbol{N_A}$ est le nombre d'Avogadro (6.022137×10^{23} mol^{-1}), $\boldsymbol{e}$ est la charge standard électronique (1.602177×10^{-19} C), $\boldsymbol{\varepsilon_0}$ est la permittivité du vide ($8.8541878 \times 10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}), et $\boldsymbol{k_B}$ est la constante de Boltzmann (1.38066×10^{-23} J K^{-1}). (Wang et al., 2002)

Les modèles de la famille des isothermes d'adsorption sont généralement utilisés pour des solutions aqueuses concentrées. Ces modèles sont moins précis lorsque l'on s'éloigne du point de saturation en sel de la solution. Il s'agit de modèles se basant sur la mécanique statistique pour décrire l'adsorption de molécules d'eau autour des espèces ioniques. Suivant la force d'attraction entre l'eau et les cations ou anions impliqués dans la solution, ou encore des molécules organiques neutres, il peut y avoir plusieurs couches de molécules d'eau qui s'adsorbent autour des autres espèces chimiques. (Dutcher, Ge, Wexler, & Clegg, 2011, 2012)

Pour améliorer la précision de ces modèles d'adsorption, et ainsi augmenter leur gamme de concentrations valide, (Dutcher, Ge, Wexler, & Clegg, 2013) ont proposé d'étendre leur modèle en incluant des interactions à longue distance. Comme il a été mentionné précédemment, ce genre d'interaction est pris en compte par une équation de type Debye – Hückel, qui représente les forces électrostatiques entre les ions dans les solutions diluées. Le modèle résultant, appelé « Isotherm-based » ou « Multilayer Sorption », noté ici « IMS », peut donc modéliser des solutions aqueuses à forte concentration d'espèces chimiques en solution, avec une précision diminuant lorsque l'on se rapproche de la dilution infinie.

Concrètement, le modèle IMS se base sur le choix de la loi qui régit la différence entre deux niveaux d'hydratation, et sur le paramètre ajustable $\boldsymbol{\rho}$ de la loi de type Debye – Hückel. Dans les premiers cas présentés, ils tient compte d'une loi de puissance $\boldsymbol{C_i = (i/n)^P} \quad (\boldsymbol{2 \leq i < n})$, où $\boldsymbol{C_i}$ représente l'énergie du niveau $\boldsymbol{i}$ (où $\boldsymbol{C_1}$ est défini comme valeur de base), $\boldsymbol{P}$ désigne le coefficient de la loi de puissance, et $\boldsymbol{n}$ est le nombre total de niveaux d'hydratation. (Dutcher et al., 2013)

Par la suite, un modèle coulombien a été proposé, qui suppose que la différence d'énergie est due à des forces électrostatiques dipôle-dipôle entre molécules. Ce modèle diminue le nombre de paramètres empiriques, pour les remplacer par des valeurs physiques dépendant des espèces chimiques. Cela inclut, entre autres, le moment du dipôle du soluté, le rayon moléculaire de l'eau,

et la distance intermoléculaire entre le soluté et l'eau. (Nandy & Dutcher, 2017; Ohm, Asato, Wexler, & Dutcher, 2015)

Tous les modèles présentés précédemment (MSE, eGLCM, IMS) appliquent plus ou moins la même logique; ils utilisent des modèles qui sont, à la base, valides pour des solutions aqueuses plus ou moins concentrées, et les combinent entre eux pour pouvoir repousser les limites individuelles de leur gamme de composition valide. Tous ces modèles sont parfaitement adaptés pour reproduire des valeurs expérimentales se rapprochant de solutions à dilution infinie. Toutefois, ils peuvent être de moins en moins précis lorsque la concentration augmente (ou l'inverse pour le modèle IMS).

Toujours dans la même logique que les modèles précédents, un système de sels fondus peut être étendu à des systèmes aqueux. En partant d'une solution de sels purs complétement ionique, on peut inclure de l'eau moléculaire sur chacun des deux sous-réseaux cationique et anionique. Il est ainsi possible de modéliser le sel fondu pur jusqu'à l'eau pure. C'est ce qui a été présenté récemment par (Chartrand & Pelton, 2019), à partir du modèle MQM-PA pour les sels fondus présenté précédemment (Section 2.2).

La première version présentée par (Chartrand & Pelton, 2001a) avait comme objectif de définir un cadre de modélisation pour les sels fondus purs, présentée par les équations (2.13) et (2.14). La formulation donnée à l'équation (2.20) respecte plutôt la nomenclature de (Chartrand & Pelton, 2019), qui est plus spécifiquement adaptée aux systèmes de sels fondus aqueux. Il s'agit du même modèle, mais d'un développement différent pour l'entropie configurationnelle, afin de facilement tenir compte des charges variées des cations et anions, plutôt que de définir plusieurs nombres de coordination comme paramètres de modélisation.

La plupart des termes ont été introduits lors de la description du MQM-PA pour les sels fondus (voir section 2.2). Seuls les termes changeant drastiquement seront présentés ici. Dans le cadre de modèles pour les sels fondus aqueux, le terme $\boldsymbol{Z}$ agit comme une constante globale; il s'agit spécifiquement du nombre de coordination des espèces monovalentes. Il est mentionné que, de prime abord, une valeur voisine de 5 offre de bons résultats. Les différentes coordinations sont maintenant plutôt prises en compte par les moyennes des charges cationiques et anioniques. (Chartrand & Pelton, 2019)

L'énergie de Gibbs de la solution a été divisée par $\boldsymbol{Z/\sum n_{C_i/A_j}}$. Elle est donc maintenant exprimée par moles d'équivalent, plutôt que par mole de paires d'ions. Une solution contenant un équivalent est une solution ayant une mole équivalente d'ions sur chaque sous-réseau, et où une mole équivalente d'ions représente une mole de charge d'ions monovalents. Ainsi, une mole d'ions divalents équivaudra à deux moles équivalentes d'ions, et une solution qui a une mole d'ions divalents sur chaque sous-réseau correspondra à 4 équivalents. L'expression des énergies de formation $g^o_{C_i/A_j}$ est donc légèrement différente, comme le montre l'équation (2.21).

$$\textit{Pour un système de sel fondu aqueux défini tel que} : \left(C_i^{p_i}\right)\left(A_i^{q_i}\right)$$

$$\begin{aligned}
g &= \frac{G \cdot Z}{\sum n_{C_i/A_j}} = \sum_i \sum_j X_{C_i/A_j} g^o_{C_i/A_j} + \\
&RT\left[\left(\sum_i p_i X_{C_i}\right)^{-1} \sum_i X_{C_i} \ln\left(X_{C_i}\right) + \left(\sum_i q_i X_{A_i}\right)^{-1} \sum_i X_{A_i} \ln\left(X_{A_i}\right)\right] + \\
&RTZ\left[\sum_i \sum_j X_{C_i/A_j} \ln\left(X_{C_i/A_j} / Y_{C_i} Y_{A_j}\right)\right] + \\
&Z\left(\sum_i \sum_{j \neq i} \sum_k \left(X_{C_i/A_k} X_{C_j/A_k} / Y_{A_k}\right) \Delta g_{C_i C_j/A_k}\right) + \\
&Z\left(\sum_i \sum_j \sum_{k \neq j} \left(X_{C_i/A_j} X_{C_i/A_k} / Y_{C_i}\right) \Delta g_{C_i/A_j A_k}\right)
\end{aligned} \tag{2.20}$$

$$Y_{C_i} = \frac{p_{C_i} X_{C_i}}{\sum_i p_{C_i} X_{C_i}} \quad Y_{A_j} = \frac{q_{A_j} X_{A_j}}{\sum_j q_{A_j} X_{A_j}}$$

$$\textit{Énergie de formation des espèces pures}$$

$$g^o_{C_i/A_j} = \frac{g^o_{C_{q_j} A_{p_i}}}{p_i \cdot q_j} \tag{2.21}$$

$$\textit{Réaction d'hydratation d'un ion}$$

$$C_i(H_2O)_{m-1} + H_2O \rightarrow C_i(H_2O)_m \quad (m = 1, \dots) \quad \Delta g_{C_i(H_2O)_m} \tag{2.22}$$

$$\textit{Énergie de formation des espèces hydratées}$$

$$g^o_{C_i(H_2O)_m/A_j} = g^o_{C_i(H_2O)_{m-1}/A_j} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{C_i(H_2O)_m} \quad (m = 1, \dots) \tag{2.23}$$

À partir de leur formalisme pour les sels fondus aqueux (équations (2.20) à (2.23)), Chartrand et Pelton ont construit un modèle proposant d'inclure des cations salins anhydres et hydratés sur le sous-réseau cationique, et des anions salins sur le sous-réseau anionique. Des molécules d'eau neutres sont aussi distribuées équitablement sur chacun des deux sous-réseaux. Par exemple, le système ternaire $Ca(NO_3)_2$ – KNO_3 – H_2O est représenté par des sous-réseaux définis ainsi : $\boldsymbol{Ca^{2+}, Ca(H_2O)^{2+}_m, K^+, K(H_2O)^+_n, H_2O^{"+"}//NO^-_3, H_2O^{"-"}}$, avec $\boldsymbol{m}$ = (1..6) et $\boldsymbol{n}$ = (1..8). L'eau est considérée comme une espèce monovalente lorsqu'elle est présente individuellement sur l'un des deux sous-réseaux, et comme une espèce neutre lorsqu'elle est impliquée dans un cation hydraté. (Chartrand & Pelton, 2019)

Il est possible d'ajouter des niveaux d'hydratation comme dans le modèle ISM; équation (2.22). Le nombre d'hydratation est ici aussi considéré comme un paramètre empirique. L'énergie de Gibbs des « end-members » correspondants est définie par l'équation (2.23). Dans les systèmes présentés par (Chartrand & Pelton, 2019), il est rapporté que 8 niveaux d'hydratation ont été nécessaires pour le système binaire KNO_3 – H_2O, tandis que seulement 6 ont été requis pour $Ca(NO_3)_2$ – H_2O.

Les énergies de Gibbs des « end-members » $\boldsymbol{C_i(H_2O)_m/H_2O}$ et $\boldsymbol{H_2O/A_j}$ sont définies grâce à la réaction d'échange réciproque; équations (2.24) et (2.25). Toutefois, cette réaction d'échange permet seulement de définir la somme des énergies de Gibbs des deux « end-members » d'intérêt. Une répartition doit donc être faite; ce qui introduit un autre paramètre du modèle.

$$Réaction\ d'échange$$

$$C_i(H_2O)_m/A_j + H_2O/H_2O = C_i(H_2O)_m/H_2O + H_2O/A_j \quad (m = 1, \dots) \tag{2.24}$$
$$\Delta g_{C_i(H_2O)_m\ H_2O/A_j\ H_2O}$$

$$Énergie\ de\ Gibbs\ des\ «end - members»\ chargés$$

$$g^o_{C_i(H_2O)_m/H_2O} + g^o_{H_2O/A_j} = g^o_{C_i(H_2O)_m/A_j} + g^o_{H_2O/H_2O} + \Delta g_{C_i(H_2O)_m\ H_2O/A_j\ H_2O} \tag{2.25}$$
$$= g^o_{C_i(H_2O)_m/A_j} + 2g^o_{H_2O} + \Delta g_{C_i(H_2O)_m\ H_2O/A_j\ H_2O}$$

Ce modèle permet de représenter de manière satisfaisante les systèmes de sels fondus aqueux, de l'eau pure jusqu'aux sels purs. Néanmoins, les systèmes modélisés par Chartrand et Pelton se limitent à des solutions neutres, où l'absence des ions proton $\boldsymbol{H^+}$ et hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$ ne permet pas la prise en compte de la notion d'acidité (pH), et donc, empêche la modélisation de la dissociation de l'eau, d'acides ou de bases. La notion d'acidité peut être considérée en introduisant les ions $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{OH^-}$, avec plusieurs niveaux d'hydratation du $\boldsymbol{H^+}$. C'est ce qui constitue le cœur de ce mémoire.

2.4 Minimisation de l'énergie de Gibbs

Pour calculer les fractions molaires de paires $\boldsymbol{X_{C_i/A_j}}$, qui sont utilisées entre autres dans le modèle MQM-PA à deux sous-réseaux, une minimisation de l'énergie de Gibbs doit être faite. Le nombre de moles de paires à l'équilibre est calculé numériquement par minimisation de l'équation 2.20, qui est l'équation générale tenant compte de tous les « end-members » de la solution aqueuse. Cette équation calcule l'équilibre interne d'une seule phase (i.e. une solution saline seule) pour une composition générale d'intrants (par exemple, x_{H_2O} et x_{KNO_3} pour le système binaire H_2O – HNO_3), à une température et une pression fixes. Les énergies de Gibbs des « end-members » individuels sont calculées grâce aux équations 2.21 à 2.25, qui sont ensuite injectées dans l'équation générale 2.20.

Un calcul thermodynamique d'équilibre de phases peut être faite, si plusieurs phases sont présentes (par exemple une solution saline et son atmosphère gazeuse environnante). On utilise alors simultanément l'équation générale de la solution liquide (éq. 2.20), et une équation de gaz

réel (par exemple, l'équation de (Tsonopoulos, 1974) présentée à la section 3.1). Par minimisation de la sommation de cet ensemble d'équations, on obtient en même temps un bilan molaire pour les deux phases. Cette approche peut être généralisée pour un calcul thermodynamique d'équilibre de phases impliquant plusieurs phases, et pour tous les types de phases (solides, liquides, gaz). Plusieurs logiciels commerciaux peuvent être utilisés. L'ensemble des calculs thermodynamiques présentés dans ce mémoire ont été effectués à l'aide de FactSage.

2.5 Structure de l'eau pure

L'arrangement moléculaire du proton $\boldsymbol{H^+}$ dans l'eau pure liquide est encore mal connu à ce jour. La situation se complique davantage lorsqu'il y a ionisation de l'eau en présence d'acide ou de base. L'autodissociation de l'eau ($\boldsymbol{pKw} \cong 14$ à 25°C & 1 atm) est un concept connu depuis très longtemps, qui est généralement enseigné à tous les étudiants de chimie. La première approche proposée ($\boldsymbol{H_2O} \leftrightarrow \boldsymbol{H^+} + \boldsymbol{OH^-}$) au début du 20ième siècle pour les solutions acido-basiques a été maintes fois réfutée. Plus tard, il a été supposé que le proton $\boldsymbol{H^+}$, étant de petite taille et chargé, ne devrait pas exister par lui-même, mais plutôt être entouré de molécules d'eau liées à lui par liaison hydrogène. De nos jours, le proton $\boldsymbol{H^+}$ a donc été remplacé minimalement par sa forme hydratée, l'ion hydronium ($\boldsymbol{H(H_2O)^+} \equiv \boldsymbol{H_3O^+}$) dans les cours de chimie pour débutants. Toutefois, des évidences plus récentes semblent indiquer que le proton est entouré de couches hydratées contenant plus d'une molécule d'eau.

Deux structures de base sont généralement proposées, la structure non-symétrique Eigen ($\boldsymbol{H_3O^+}$, où la molécule d'eau est liée par une liaison covalente au proton $\boldsymbol{H^+}$), et la structure symétrique Zundel ($\boldsymbol{H_5O_2^+}$, où deux molécules de $\boldsymbol{H_2O}$ sont liées par interaction ion-dipôle au proton $\boldsymbol{H^+}$). (Park, Shin, J., & Kim, 2007; Stoyanov, Stoyanova, & Reed, 2010) Ces deux structures ont été longuement étudiées théoriquement par des calculs fondamentaux, en ajoutant des niveaux de couche d'hydratation variables. (Botti, Bruni, Imberti, Ricci, & Soper, 2004a, 2004b; Perlt, von Domaros, Kirchner, Ludwig, & Weinhold, 2017)

Il a été montré par spectroscopie à infrarouge que la structure ionique hydratée $\boldsymbol{H(H_2O)_6^+}$ existe dans une solution d'eau pure. Les auteurs proposent une structure Zundel de base, où tous les atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau attachées au proton $\boldsymbol{H^+}$ dans la 1ière couche d'hydratation sont à leur tour hydratés dans une 2ième couche ($\boldsymbol{H_5O_2^+} \cdot \boldsymbol{(H_2O)_4}$). (Stoyanov et al.,

2010) Une étude comparative entre des calculs fondamentaux et des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie infrarouge indique qu'une structure Eigen hydratée complètement dans une 1ière couche ($\boldsymbol{H_3O^+} \cdot (\boldsymbol{H_2O})_3$) est elle-aussi stable dans une solution d'eau pure. (Park et al., 2007) Les auteurs (Botti et al., 2004a, 2004b) ont fait des mesures par diffraction de neutron avec substitution isotopique, de même que (Stoyanov et al., 2010) par spectroscopie infrarouge, pour différents systèmes binaires aqueux acides et basiques. Il est mentionné qu'un minimum de 4 molécules d'eau est nécessaire pour dissocier une molécule de HCl. Pour l'acide perchlorique ($\boldsymbol{HClO_4}$) et pour plusieurs acides atypiques, ce nombre minimum de molécules d'eau monte à 6.

Le modèle présenté dans ce mémoire s'est inspiré de l'approche par couche d'hydratation pour représenter l'eau pure en introduisant les ions protons hydratés $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{H_2O})_{\boldsymbol{m}}^{+}$ (où $\boldsymbol{m} = (0..5)$) et hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$ dans la solution liquide correspondante. Comme expliqué dans le Chapitre 5, la prise en compte de ces différents niveaux d'hydratation a permis de bien reproduire la composition de l'azéotrope dans le diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le système binaire H_2O – HCl.

2.6 Objectif et contraintes

Dans une perspective de simulation de procédé pour l'industrie des fertilisants, il est nécessaire de pouvoir simuler les réactions chimiques de neutralisation et de précipitation, dans l'objectif d'une production de sels. La précipitation des sels aqueux a déjà été modélisée au préalable par Chartrand & Pelton. Les systèmes étudiés étaient des solutions aqueuses de sels ayant un intérêt spécial pour le domaine des fertilisants, comme les nitrates et les chlorures (de calcium, de potassium, et d'ammonium principalement). (Chartrand & Pelton, 2019) Comme mentionné à la fin de la section 2.3, l'approche utilisée ne permettait pas de tenir compte de l'autodissociation de l'eau (i.e. la teneur en ions $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{OH^-}$ de la solution aqueuse), et donc d'évaluer le potentiel hydrogène de la solution (***pH***). Plusieurs autres modèles ont aussi été présentés, basés sur des modèles aqueux dans lesquels une extension vers les sels fondus a été implémentée. La plupart de ces modèles mixtes permettent de très facilement tenir compte des phénomènes de dissociation, mais ne prennent que peu ou pas du tout en compte une dépendance en température; ce qui est une limitation importante pour la simulation de procédés à hautes températures. Le modèle présenté dans les chapitres suivants n'a pas cette limitation.

Une première partie de l'étape de neutralisation est prise en compte par ce modèle. L'approche de Chartrand & Pelton a été utilisée pour implémenter un modèle pouvant tenir compte des principes de dissociation, que ce soit pour l'eau, les acides purs, les bases pures, ou les solutions liquides binaires associées. Les systèmes acides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été choisis comme systèmes prototypes. Le modèle choisi permet de reproduire de façon satisfaisante toutes les données expérimentales disponibles d'équilibre liquide-vapeur à température fixe et à pression fixe, ainsi que le degré de dissociation de l'acide en solution. (Voir Chapitre 5)

Ces deux systèmes acides ont été choisis, entre autres choses, car ils servent à la production de nombreux fertilisants qui ont déjà été modélisés et compilés dans la base de données thermodynamiques ***FTfrtz*** de FactSage. (Bale et al., 2016) Avant de fusionner le modèle présenté dans ce mémoire avec cette base de données de fertilisants, il faudrait tout d'abord modéliser une solution aqueuse basique, tel que l'ammoniaque (H_2O – NH_3), à partir de la même méthode que celle présentée ici. Par la suite, on pourrait créer une solution ternaire acido-basique (i.e. H_2O – HNO_3 – NH_3) permettant de prendre en compte la neutralisation, où les sels en solution (i.e. NH_4NO_3) seraient des composés intermédiaires dans le système acide-base (i.e. HNO_3 – NH_3). Il serait donc en principe possible de modéliser des solutions liquides, allant du sel fondu pur jusqu'à une teneur élevée en eau, variables en température et en pression et permettant de simuler simultanément les réactions chimiques de neutralisation et de précipitation. Cela permettrait ainsi de simuler un procédé de production de fertilisants au complet.

Les prochains chapitres serviront à montrer le cheminement suivi pour modéliser deux solutions aqueuses d'acides (H_2O – HNO_3 et H_2O – HCl) à l'aide du modèle MQM-PA, en utilisant l'approche pour les sels fondus aqueux décrite à la section 2.3. Successivement, l'optimisation des composés purs sera montrée (Chapitre 3), puis la modélisation des solutions liquides équivalentes aux composés purs (Chapitre 4), et finalement celle des solutions aqueuses binaires (Chapitre 5).

CHAPITRE 3 COMPOSÉS PURS

À partir du formalisme implémenté pour les solutions de sels fondus aqueuses, tel que vu au chapitre précédent (section 2.3), il est possible de développer un modèle similaire pour les systèmes de solutions aqueuses à pH variable. En ajoutant les ions protons $\boldsymbol{H(H_2O)_m^+}$ et hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$ dans une solution liquide, il est possible de modéliser des systèmes acides et basiques variés. Cette approche permet de tenir compte des niveaux de dissociations individuelles des espèces chimiques, et ainsi d'avoir une acidité/basicité réaliste, en plus de respecter les autres propriétés thermodynamiques globales.

Dans l'objectif de pouvoir tester cette nouvelle approche, les systèmes binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été décrits et optimisés en utilisant l'approche de (Chartrand & Pelton, 2019). Pour arriver à modéliser ces systèmes binaires, il faut d'abord fixer les composés purs H_2O, HCl, et HNO_3, en phase liquide et en phase gazeuse, ce qui sera présenté dans ce chapitre. Par la suite, il faudra pouvoir reproduire ces composés exactement grâce à une solution liquide pure équivalente (Chapitre 4). Finalement, l'optimisation de la solution liquide binaire sera présentée (Chapitre 5).

3.1 Propriétés physiques et thermodynamiques

Toutes les propriétés thermodynamiques des espèces gazeuses ainsi que de l'eau liquide proviennent directement des banques de données de FactSage (Bale et al., 2016). Les valeurs présentes ont été évaluées sommairement à l'aide de la littérature disponible, et ont été laissées telles quelles étant donné qu'il n'y avait aucune nouvelle donnée de la littérature significativement différente. Les valeurs d'enthalpie $\boldsymbol{\Delta H^o_{298.15K}}$ et d'entropie $\boldsymbol{S^o_{298.15K}}$ standard de formation des gaz et de l'eau liquide sont extraites directement de l'encyclopédie reconnue NIST-JANAF (Chase, 1998).Pour l'acide nitrique liquide, des valeurs de base pour $\boldsymbol{\Delta H^o_{298.15K}}$ et $\boldsymbol{S^o_{298.15K}}$ ont été obtenues à partir de la littérature, et ensuite seule la valeur de $\boldsymbol{\Delta H^o_{298.15K}}$ a été optimisée pour pouvoir reproduire le plus fidèlement possible les données de tension de vapeur présentées à la section 3.2. (Forsythe & Giauque, 1942) ont calculé l'entropie de formation du liquide à partir de leurs mesures de $\boldsymbol{Cp}$ de la phase solide et d'enthalpie de fusion $\boldsymbol{\Delta H_f}$ (10 472 J/mol à 231.5 K) obtenues par calorimétrie en tube d'or.

Tableau 3.1: Propriétés thermodynamiques des composés purs

Composé		$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$	*Gamme T*	*Cp*	*Références*
-		*J/mol*	*J/mol-K*	*K*	*J/mol-K*	-
H_2O	Liq.	-285 830.0	69.9500	280 – 500	$-203.1190 + 1.5206997T + 3848800T^{-2} - 3.1913246\cdot10^{-3}T^2 + 2.4709584\cdot10^{-6}T^3$	(Chase, 1998)
	Gaz	-241 834.0	188.8340	280 – 1100	$25.7816 + 0.0149497T - 28000T^{-2} - 5.524\cdot10^{-7}T^2 + 1107.3T^{-1}$	(Chase, 1998)
	"			1100 – 4000	$53.1458 + 1.611\cdot10^{-4}T + 24151200T^{-2} - 83128.3T^{-1} + 1486.8T^{-0.5}$	(Chase, 1998)
	"			4000 – 6000	$155.1908 - 596528400T^{-2} + 778291.0T^{-1} - 16093.1T^{-0.5}$	(Chase, 1998)
HNO_3	Liq.	-173 525.0 [a]	155.6000 *	240 – 500	** $214.4780 - 0.7676200T + 1.4970000\cdot10^{-3}T^2 - 3.020800\cdot10^{-7}T^3$	* (Forsythe & Giauque, 1942) ** (Yaws, Deore, Jaiswal, & Padal, 2009)
	Gaz	-134 306.0	266.4000	298 – 1500	$126.9086 - 2.2545\cdot10^{-3}T + 2502400T^{-2} - 22186.0T^{-1} - 459.8T^{-0.5}$	(Chase, 1998)
	"			1500 – 6000	$103.7133 + 185100T^{-2} - 38550.2T^{-1} + 770.0T^{-0.5}$	(Chase, 1998)
HCl	Liq.	-104 445.2 [b]	116.1060 [b]	160 – 310	** $160.9077 - 1.3412138T + 5.0556\cdot10^{-3}T^2 - 4.2307353\cdot10^{-6}T^3$	** Ce travail & (Giauque & Wiebe, 1928; Yaws et al., 2009)
	"			310 – 600	$-69.2840 + 0.5619561T$	Ce travail
	Gaz	-92 312.0	186.9010	298 – 1700	$13.3839 + 0.0173093T - 623100T^{-2} - 3.8033\cdot10^{-6}T^2 + 5347.4T^{-1}$	(Chase, 1998)
	"			1700 – 6000	$46.6169 - 10105400T^{-2} + 17889.6T^{-1} - 779.1T^{-0.5}$	(Chase, 1998)

Légende : [a] Paramètre de base obtenu à partir de l'enthalpie de vaporisation de (Forsythe & Giauque, 1942), et optimisé pour reproduire les données de tension de vapeur présentées à la Figure 3.2. [b] Paramètres de base obtenus à partir de l'enthalpie de vaporisation de (Giauque & Wiebe, 1928), et optimisés pour reproduire les données de tension de vapeur présentées à la Figure 3.3.

L'enthalpie de formation initiale de l'acide nitrique liquide a été calculée à partir du $\Delta H^{o}_{298.15K}$ de la phase gazeuse, et de l'enthalpie de vaporisation $\Delta H_{vap.}$ (39 141 J/mol à 298.1 K) de (Forsythe & Giauque, 1942), obtenue par un calcul de 3ième principe. Une valeur similaire (39 461 J/mol à 298.15 K) est également proposée par (Duisman & Stern, 1969), elle aussi obtenue par un calcul de 3ième principe. Pour le chlorure d'hydrogène liquide, des valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation ont été calculées à partir de données pour la phase gazeuse, de l'enthalpie de vaporisation (16 150 cal/mol à 188.07 K) de (Giauque & Wiebe, 1928), et du Cp pour la phase liquide de (Yaws et al., 2009). Une valeur similaire de $\Delta H_{vap.}$ (16 194 cal/mol à 188.2 K) est aussi dérivée de données de tension de vapeur par (Henderson et al., 1986).

Les données de capacité calorifique des gaz et de l'eau liquide sont extraites de la compilation de NIST-JANAF (Chase, 1998), et ont ensuite été lissées. L'équation de la capacité calorifique de l'acide nitrique liquide a été prise directement de (Yaws et al., 2009). Celles pour la capacité calorifique du chlorure d'hydrogène liquide ont été basées sur l'équation proposée par (Yaws et al., 2009). Les équations de Yaws et al. ont été lissées à partir de données de capacité calorifique Cp, et étendues à partir de données de densité ρ selon une relation empirique $Const. = Cp \cdot \rho^{n}$, où n est un paramètre ajustable compris typiquement entre 1/2 et 1.

Pour le chlorure d'hydrogène liquide, l'équation de Cp proposée par Yaws et al. entre 160 K et 310 K a été relissée pour mieux reproduire les valeurs expérimentales de (Giauque & Wiebe, 1928). L'équation de Cp entre 310 K et 600 K est une continuation linéaire de l'équation à basse température jusqu'à dépasser la température de l'azéotrope HCl – H_2O, qui est voisine de 381 K à 1 atm. Donc, ici, la limite supérieure de 600 K apparaissant dans le Tableau 3.1 est une valeur purement arbitraire.

Tableau 3.2: Valeurs des propriétés physiques critiques des composés purs

Composé	T_c	P_c	V_c	ω	*Moment du Dipôle*	*Référence*
-	*K*	*bar*	*cm³/mol*	-	*Debyes*	-
H_2O	647.1	220.6	56	0.345	1.85	(Yaws, 2008)
HNO_3	520.0	68.9	145	0.714	2.17	
HCl	324.7	83.1	81	0.132	1.08	

Le modèle de gaz réel implémenté dans le logiciel FactSage est basé sur l'équation d'état $PV_m/RT = 1 + BP/RT$, où V_m est le volume molaire, et B est un paramètre empirique défini par la méthode de Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1974).

Tout comme les autres paramètres thermodynamiques du Tableau 3.1, les propriétés critiques des composés purs ont d'abord été extraites des bases de données du logiciel FactSage, puis ont été réévaluées et modifiées pour être conformes aux nouvelles valeurs présentes dans la littérature.

3.2 Tensions de vapeur

La tension de vapeur expérimentale de l'eau correspond aux données standardisées du livre de référence de (Sonntag, Borgnakke, & Van Wylen, 2009). Ces valeurs ont été initialement publiées par le « National Bureau of Standards » afin de servir de point de référence pour la modélisation de l'eau (Haar, Gallagher, & Kell, 1984). Les valeurs de $\Delta H^o_{298.15K}$ et $S^o_{298.15K}$ pour l'eau n'ont pas été ajustées; l'accord entre les tensions de vapeur calculée et expérimentale a été jugé satisfaisant (voir Figure 3.1).

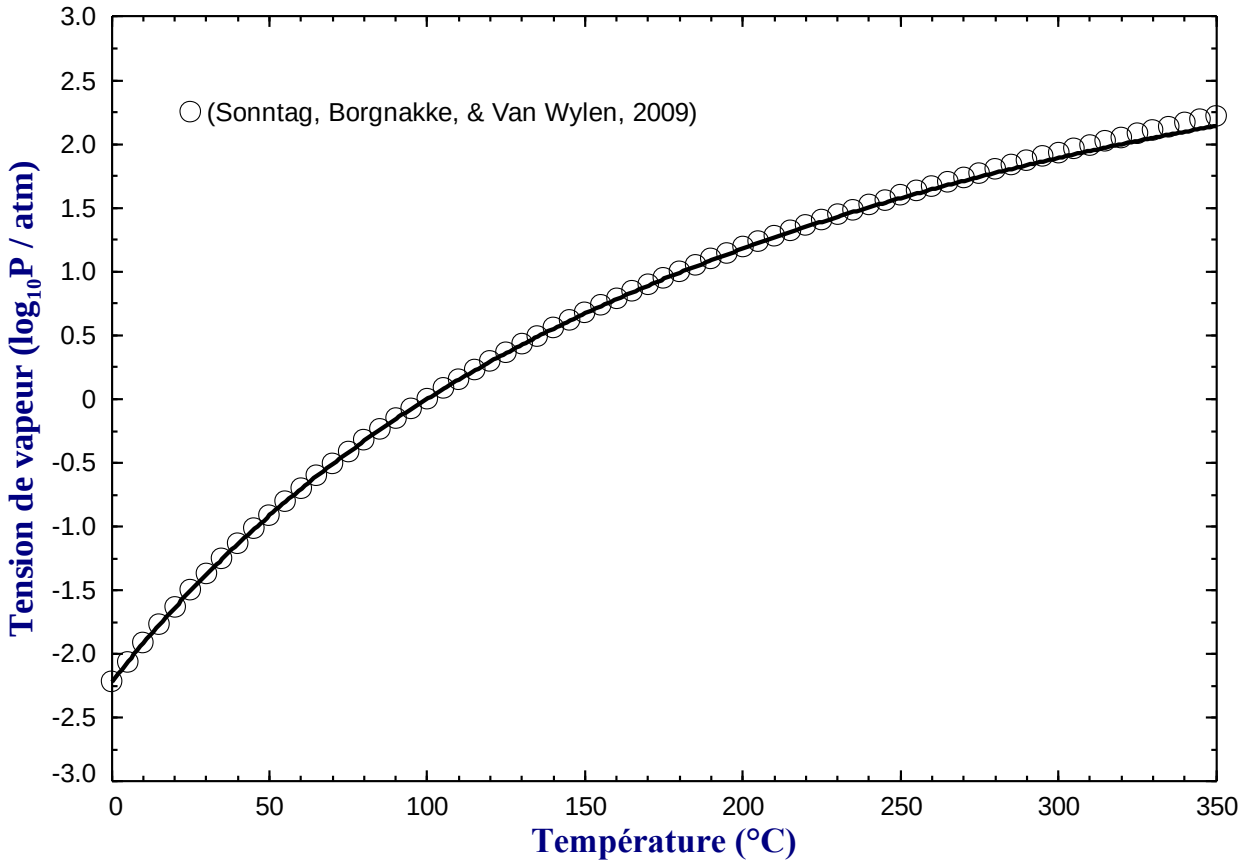

Figure 3.1: Tension de vapeur calculée du composé pur de l'eau (H_2O)

La tension de vapeur expérimentale de l'acide nitrique provient des articles originaux de (Holéci, 1966; Lloyd & Wyatt, 1955; Potier, A., 1956; Taylor, 1925), présentés dans une évaluation critique faite par (Duisman & Stern, 1969). Les données de (Taylor, 1925) sont en fait une compilation des meilleures données disponibles à ce moment-là. Les trois autres études utilisent des types de manomètres variés, que ce soit avec un simple cathéter en « U » d'un centième de millimètre à l'huile minérale (Lloyd & Wyatt, 1955), avec ces mêmes cathéters au phtalate de butyle (Potier, A., 1956), ou avec un appareil de type Zimmerli utilisant des cathéters au mercure (Holéci, 1966).

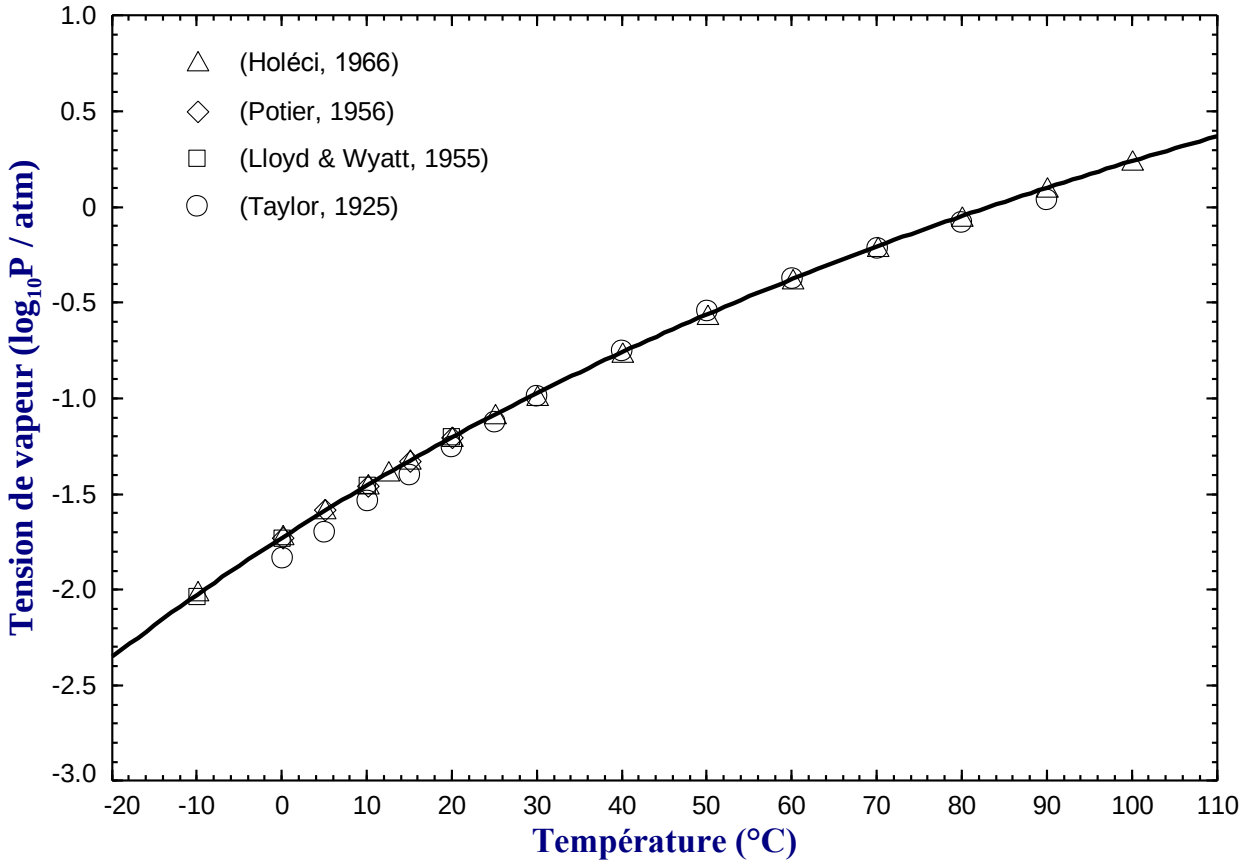

Figure 3.2: Tension de vapeur calculée du composé pur de l'acide nitrique (HNO_3)

La tension de vapeur expérimentale du chlorure d'hydrogène correspond aux mesures de (Giauque & Wiebe, 1928; Henderson et al., 1986; Stull, 1947; Thomas, 1962). Les données de (Stull, 1947) sont en fait une compilation des meilleures données disponibles à ce moment-là. Les autres études utilisent des manomètres variés; par cathéter au mercure (Giauque & Wiebe, 1928;

Henderson et al., 1986) ou par cellules de pression avec transmetteur (Thomas, 1962). Comme mentionné précédemment, les valeurs de $\Delta H^{o}_{298.15K}$ et $S^{o}_{298.15K}$ ont d'abord été évaluées et ont ensuite été ajustées pour obtenir un accord entre les tensions de vapeur calculée et expérimentale jugé satisfaisant.

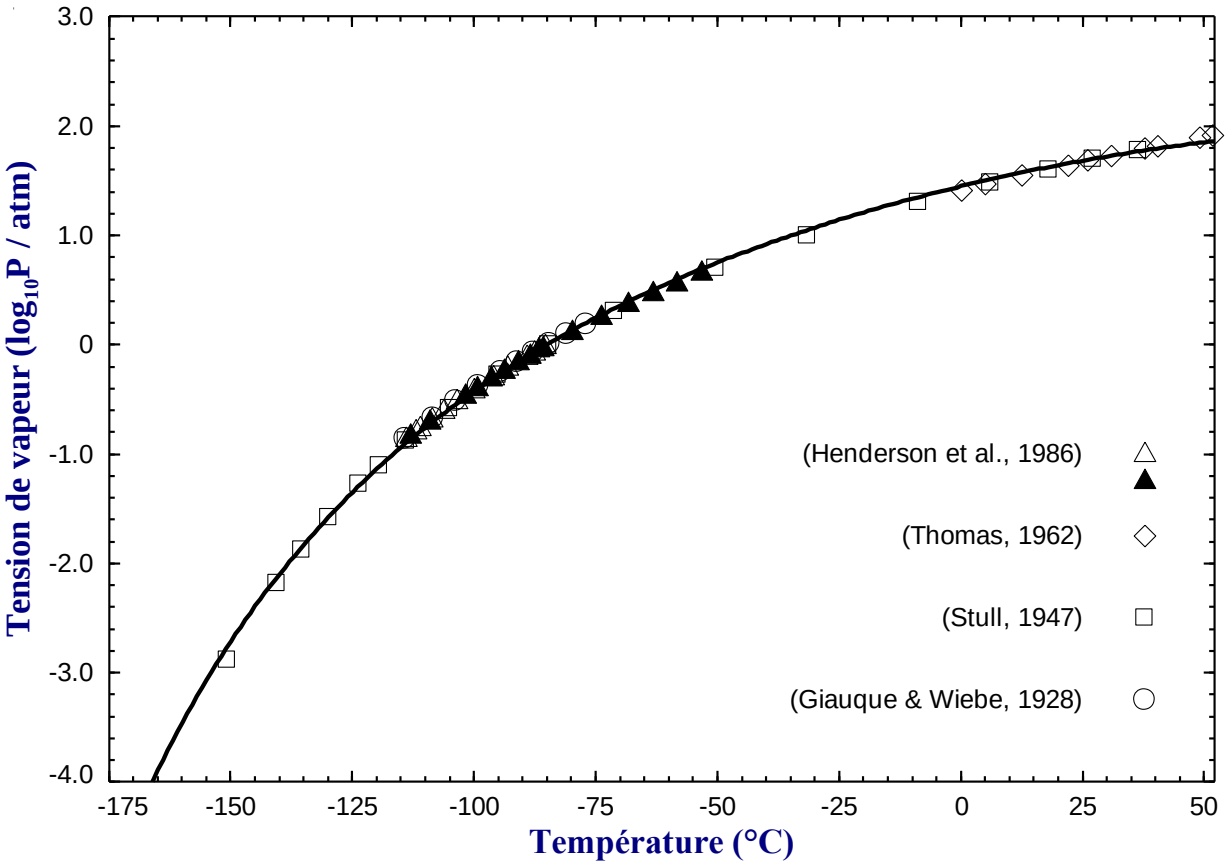

Figure 3.3: Tension de vapeur calculée du composé pur de chlorure d'hydrogène (HCl)

CHAPITRE 4 SOLUTIONS LIQUIDES UNAIRES

Chaque composé liquide a son équivalent dans la solution liquide finale. Un composé pur tel que HNO_3 devient une solution ionique unaire constituée de plusieurs « end-members ». Cette solution est optimisée afin de reproduire toutes les propriétés d'intérêt du composé pur, mais permet aussi de reproduire les phénomènes de dissociation, donc les notions d'équilibre et d'acidité. Dans ce travail, une solution unaire simple de HNO_3 est représentée par le système à deux sous-réseaux $\boldsymbol{H^+, HNO_3^{"+"} // NO_3^-, HNO_3^{"-"}}$. On peut donc définir des systèmes beaucoup plus complexes en fonction de deux sous-réseaux (cationique et anionique) pour son implémentation dans le MQM-PA, tel que montré par (Chartrand & Pelton, 2019) (voir section 2.3). Pour le système ternaire H_2O – HNO_3 – HCl, on obtient le système ionique (4.1).

$$Système\ ternaire\ H_2O - HNO_3 - HCl\ sous\ forme\ de\ deux\ sous - réseaux$$

$$H(H_2O)_m^+, H_2O^{"+"}, HNO_3^{"+"}, HCl^{"+"} // OH^-, NO_3^-, Cl^-, H_2O^{"-"}, HNO_3^{"-"}, HCl^{"-"} \tag{4.1}$$

$$Niveau\ d'hydratation\ m = (0..5)$$

Par généralisation, il est possible d'exprimer le système (4.1) sous une forme plus compacte, en considérant que des espèces hypothétiques $\boldsymbol{A}$ et $\boldsymbol{B}$ représentent les mêmes anions $\boldsymbol{OH^-}$, $\boldsymbol{NO_3^-}$, et $\boldsymbol{Cl^-}$. On obtient ainsi le système générique (4.2), qui permet d'exprimer les équations d'énergie de Gibbs de chacun des « end-members ». En utilisant les règles exprimées par les équations (2.21) à (2.25) et en les appliquant à chacun des sous-systèmes réciproques du système générique (4.2), on obtient les équations génériques d'énergie de Gibbs (4.3) à (4.10). Les équations (4.3) à (4.6) représentent tous les « end-members » non-hydratés (***m*** = 0) des systèmes unaires anhydres et de l'eau pure. Les équations (4.7) & (4.8) correspondent aux « end-members » hydratés (***m*** = 1..5) du système unaire de l'eau pure et des systèmes binaires aqueux (H_2O – HNO_3 & H_2O – HCl). Pour finir, les équations (4.9) & (4.10) représentent les « end-members » non-hydratés des systèmes binaires (anhydres ou aqueux).

$$H(H_2O)_m^+, HA^{"+"}, HB^{"+"} // A^-, B^-, HA^{"-"}, HB^{"-"}$$
$$Niveau\ d'hydratation\ m = (0..5) \tag{4.2}$$

De façon à améliorer la lisibilité des équations (4.3) à (4.10), les exposants des espèces neutres « "+" » et « "-" » (relatifs aux sous-réseaux cationique et anionique) n'y sont pas utilisés. Les « end-members » représentés en couleur **rouge** sont définis au préalable dans le système unaire correspondant.

Système ternaire réciproque $\boldsymbol{HA}^{"+"}, \boldsymbol{H^+ // HA}^{"-"}, \boldsymbol{A^-}$:

$HA^{"+"} // HA^{"-"}$ $\quad$ $HA^{"+"} // A^-$

$\square$

$H^+ // HA^{"-"}$ $\quad$ $H^+ // A^-$

$$g_{H^+//A^-} = g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-} \tag{4.3}$$

$$g_{HA//HA} = 2\left[g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-}\right] + \Delta g_{HA//HA} \tag{4.4}$$

$$g_{H^+//HA} + g_{HA//A^-} = g_{HA//HA} + g_{H^+//A^-} + \Delta g^{exchange}_{H^+\,HA//A^-\,HA}$$

$$\left[\text{où } \Delta \boldsymbol{g}^{\boldsymbol{exchange}}_{\boldsymbol{H^+\,HA//A^-\,HA}} \textbf{ est supposé égal à } \mathbf{0}\right]$$

$$= 2\left[g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-}\right] + \Delta g_{HA//HA} + g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-}$$

$$[\boldsymbol{répartition}] \begin{cases} g_{H^+//HA} = g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-} + \frac{1}{2}\Delta g_{HA//HA} & (4.5) \\ g_{HA//A^-} = 2\left[g^o_{HA} + \Delta g_{H^+//A^-}\right] + \frac{1}{2}\Delta g_{HA//HA} & (4.6) \\ \quad = g_{HA//HA} - \frac{1}{2}\Delta g_{HA//HA} \end{cases}$$

En toute rigueur, l'équation (4.4) aurait pu être écrite : $g_{HA//HA} = 2g^o_{HA} + \Delta g_{HA//HA}$ en considérant que le choix logique pour le « end-member » de base est l'espèce $\boldsymbol{HA//HA}$. Toutefois, le « end-member » par défaut a plutôt été défini par l'espèce $\boldsymbol{H^+//A^-}$, et donc $g_{HA//HA} = 2g_{H^+//A^-} + \Delta g_{HA//HA}$, ce qui a permis de faciliter grandement l'optimisation du système unaire correspondant.

Système ternaire réciproque $\boldsymbol{HA}^{"+"}, \boldsymbol{H(H_2O)_m^+} // \boldsymbol{HA}^{"-"}, \boldsymbol{A^-}$:

$\boldsymbol{HA}^{"+"} // \boldsymbol{HA}^{"-"}$ $\boldsymbol{HA}^{"+"} // \boldsymbol{A^-}$

$$g_{H(H_2O)_m^+ // A^-} = g_{HA}^o + m g_{H_2O}^o + \Delta g_{H(H_2O)_m^+ // A^-} \quad (4.7)$$

$H(H_2O)_m^+ // HA^{"-"}$ $H(H_2O)_m^+ // A^-$

$$g_{H(H_2O)_m^+ // HA} = g_{HA // HA} + g_{H(H_2O)_m^+ // A^-} - g_{HA // A^-} + \Delta g^{exchange}_{H(H_2O)_m^+ HA // A^- HA}$$

$$= g_{HA // HA} + g_{HA}^o + m g_{H_2O}^o + \Delta g_{H(H_2O)_m^+ // A^-} - \left[g_{HA // HA} - \frac{1}{2}\Delta g_{HA // HA}\right] + \Delta g^{exchange}_{H(H_2O)_m^+ HA // A^- HA}$$

$$= g_{HA}^o + m g_{H_2O}^o + \frac{1}{2}\Delta g_{HA // HA} + \Delta g_{H(H_2O)_m^+ // A^-} + \Delta g^{exchange}_{H(H_2O)_m^+ HA // A^- HA} \quad (4.8)$$

Système ternaire réciproque $\boldsymbol{HA}^{"+"}, \boldsymbol{H^+} // \boldsymbol{HB}^{"-"}, \boldsymbol{B^-}$:

$HA^{"+"} // HB^{"-"}$ $HA^{"+"} // B^-$

$$g_{HA // HB} = g_{HA}^o + g_{HB}^o + \Delta g_{HA // HB} \quad (4.9)$$

$\boldsymbol{H^+} // \boldsymbol{HB}^{"-"}$ $\boldsymbol{H^+} // \boldsymbol{B^-}$

$$g_{HA // B^-} = g_{HA // HB} + g_{H^+ // B^-} - g_{H^+ // HB} + \Delta g^{exchange}_{H^+ HA // B^- HB}$$

$$= \left[g_{HA}^o + g_{HB}^o + \Delta g_{HA // HB}\right] + \left[g_{HB}^o + \Delta g_{H^+ // B^-}\right] - \left[g_{HB}^o + \Delta g_{H^+ // B^-} + \frac{1}{2}\Delta g_{HB // HB}\right] + \Delta g^{exchange}_{H^+ HA // B^- HB}$$

$$= g_{HA}^o + g_{HB}^o - \frac{1}{2}\Delta g_{HB // HB} + \Delta g_{HA // HB} + \Delta g^{exchange}_{H^+ HA // B^- HB} \quad (4.10)$$

Concrètement, les solutions unaires liquides anhydres d'acide nitrique et de chlorure d'hydrogène peuvent être définies simplement à partir des équations (4.3) à (4.6). Pour l'eau, étant donné que

la solution pure doit contenir tous les protons hydratés, les équations (4.3) à (4.6) servent à décrire le système sans cations hydratés, et les équations (4.7) et (4.8) servent pour chaque niveau d'hydratation. Les équations complètes d'énergie de Gibbs de chaque « end-member » sont rassemblées dans le Tableau 6.1 de l'annexe A.

Chaque solution de composé pur anhydre est composée de 4 « end-members ». Il y a deux hypothèses (indiquées en couleur **bleu** entre crochets; équations (4.3) à (4.6)), et deux variables de modèle définissant la solution, soit $\Delta \boldsymbol{g}_{\boldsymbol{H^+//A^-}}$ & $\Delta \boldsymbol{g}_{\boldsymbol{HA//HA}}$. En supposant 5 niveaux d'hydratation différents (qui seront justifiés ultérieurement), l'eau pure correspond à 14 « end-members » (4 avec des cations "anhydres", et 10 avec des cations hydratés). Il y a donc les deux hypothèses et les deux variables de modèle indiquées précédemment pour le système unaire "anhydre", ainsi que deux variables de modèle supplémentaires $\Delta \boldsymbol{g}_{\boldsymbol{H(H_2O)_m^+//A^-}}$ & $\Delta \boldsymbol{g}^{\boldsymbol{exchange}}_{\boldsymbol{H(H_2O)_m^+\,HA//A^-\,HA}}$ pour chaque niveau d'hydratation; ce qui correspond à un total de 12 variables accessibles (Δg), où $\Delta g = A + BT + CT\ln(T)$. En supposant que l'énergie de Gibbs des « end-members » contenant des cations hydratés varie de façon linéaire en fonction du niveau d'hydratation par rapport à l'énergie de Gibbs des « end-members » anhydres, il est possible de n'utiliser que 5 paramètres de modèle (A, B, C) pour l'eau. Le paramètre C a permis de reproduire la constante d'autodissociation de l'eau (***pKw***) sur une plus large gamme de température (voir Figure 4.2). Aucun autre paramètre C n'a été nécessaire pour les acides purs (HCl & HNO_3) et pour les solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3.

Les paramètres de modèle des solutions unaires ont été optimisés afin de reproduire au mieux les propriétés thermodynamiques de leurs composés purs équivalents. Pour ce faire, l'activité de la solution unaire a été comparée à celle du composé pur pour juger de la précision de l'optimisation. L'écart d'activité maximal désiré pour chaque solution unaire a été fixé à moins de 0.001 sur toute la gamme de température étudiée pour la tension de vapeur correspondante.

Le proton $\boldsymbol{H^+}$ est introduit dans le modèle afin de permettre la dissociation des acides purs (HNO_3 et HCl). Le degré ou taux de dissociation des acides purs est extrapolé à partir de données de dissociation de l'acide en solution aqueuse. L'optimisation d'un acide pur est faite de façon à respecter prioritairement l'activité, comme dit précédemment, et le taux de dissociation est ensuite validé afin qu'il soit suffisamment près de la valeur extrapolée à partir des données expérimentales, qui seront présentées au Chapitre 5.

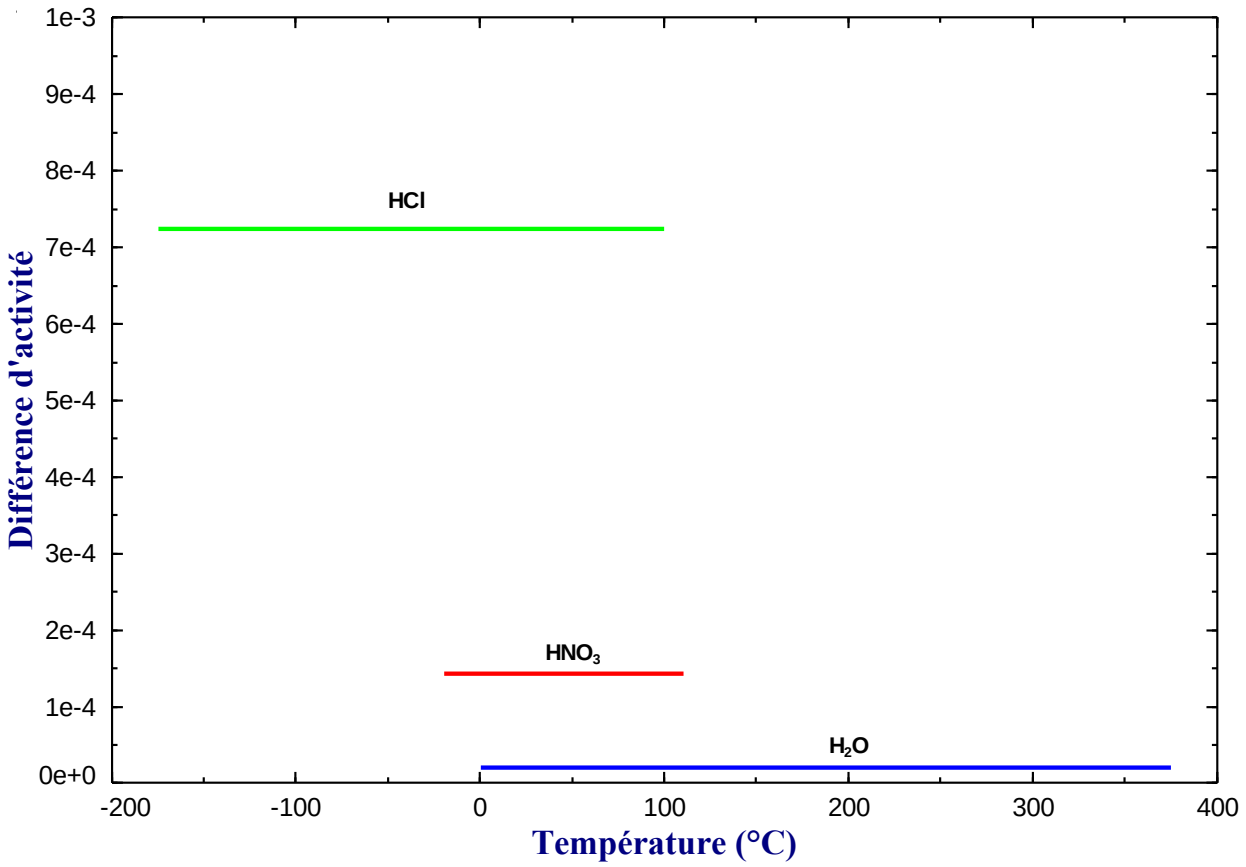

Figure 4.1 : Différence d'activité calculée entre le composé pur et la solution unaire correspondante

La solution unaire de l'eau pure est optimisée de façon à ce que le cation ayant le plus haut niveau d'hydratation (***m*** = 5) soit l'espèce cationique prépondérante de la solution, et donc que ce soit elle qui fixe approximativement la constante d'autodissociation $\boldsymbol{K_w}$ de l'eau ($pKw = -\log_{10}(K_w)$). Les autres espèces cationiques avec un niveau d'hydratation moins élevé ont été optimisées de façon à respecter un ordre linéaire décroissant, pour assurer une précision adéquate sur le $\boldsymbol{pKw}$ de l'eau pure.

La constante d'autodissociation de l'eau pure est calculée à partir des activités du cation proton et de l'anion hydroxyde dans la solution, tel que défini par l'équation suivante : $pKw = -\log_{10}(a_{H^+}a_{OH^-})$. Étant donné que le modèle considère qu'il n'y a pas qu'un seul cation, mais bien un mélange de protons simple et hydratés, l'équation a été modifiée de façon à pouvoir introduire une sommation des espèces ioniques chargées positivement. Puisque toutes les espèces ioniques ont des concentrations très faibles, leurs coefficients d'activité deviennent unitaires : $a_i = f_i m_i$ où $f_i \cong 1$ (l'état standard est une solution infiniment diluée de l'espèce ***i*** dans l'eau).

$\boldsymbol{m_i}$ désigne la molalité de l'espèce $\boldsymbol{i}$, exprimée en mol de $\boldsymbol{i}$ par kg d'eau. On obtient $a_i \cong m_i = \frac{n_i}{n_{H_2O} * M_{H_2O}} = \frac{x_i}{M_{H_2O}}$, où $\boldsymbol{x_i}$ désigne la fraction molaire de $\boldsymbol{i}$ et $\boldsymbol{M_{H_2O}}$ représente la masse molaire de l'eau (kg/mol). On peut aussi écrire $a_i = [i]/\rho_{H_2O}$, où $[\boldsymbol{i}]$ est la molarité de $\boldsymbol{i}$ (en mol/litre d'eau) et $\rho_{H_2O}(T)$ désigne la densité de l'eau (en kg/litre) à la température d'intérêt. À température ambiante, la densité de l'eau est très proche de 1 kg/litre, et $a_i \cong [i]$. Les quantités d'espèces cationiques peuvent être sommées pour obtenir $a_{H^+} = \frac{\sum_{i=0}^{5} x_{H(H_2O)_i^+}}{M_{H_2O}}$. L'équation devient finalement :

$$pKw = -\log_{10}(a_{OH^-} a_{H^+}) = -\log_{10}\left(\frac{x_{OH^-} * \sum_{i=0}^{5} x_{H(H_2O)_i^+}}{\left(M_{H_2O}\right)^2}\right) \tag{4.11}$$

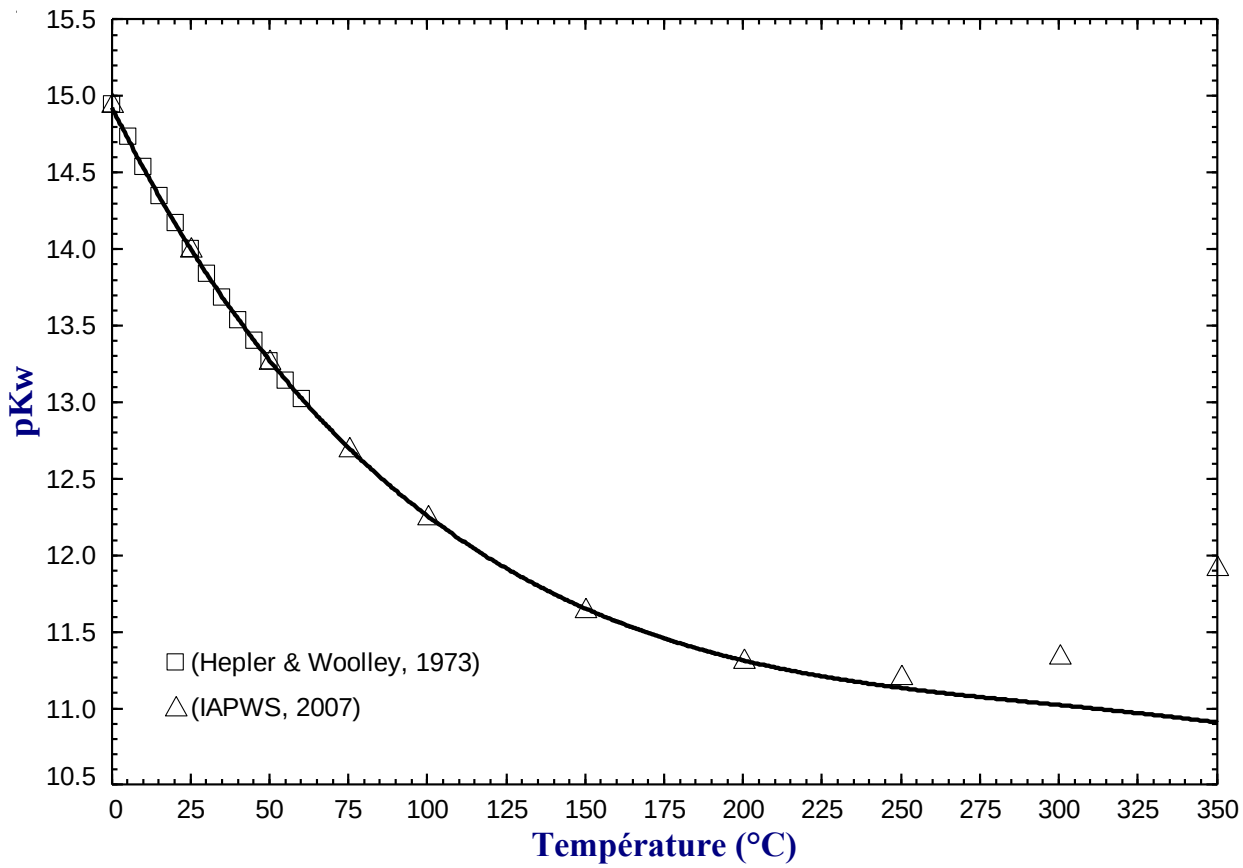

Figure 4.2 : Constante d'autodissociation de l'eau (pKw) à 1 bar.

Les valeurs expérimentales de pKw ont été extraites de deux ouvrages servant de référence pour la modélisation de l'eau. La section de (Hepler & Woolley, 1973), dans l'encyclopédie « Water : A Comprehensive Treatise, Vol. 3», présente une compilation de valeurs de pKw allant de 0 à 60 uniquement. Une table beaucoup plus exhaustive est compilée par l'IAPWS (« International Association for the Properties of Water and Steam »). (Cooper & Dooley, 2007) Il y est présenté des valeurs de pKw sur une gamme de température entre 0°C et 800°C, et sur une gamme de pression entre 0.1 MPa et 1 000 MPa (ou la pression de saturation correspondante à la température testée pour $T \in]100°C, 400°C[$). La plage de valeurs entre 0°C et 200°C à 0.1 MPa a été favorisée dans ce travail pour faire l'optimisation de l'autodissociation de l'eau afin de pouvoir atteindre les températures d'opération du procédé de production de fertilisants (150°C – 170°C).

À partir de l'optimisation basée sur l'activité des composés purs et les taux de dissociation, les tensions de vapeur des solutions unaires ont été calculées. Les courbes obtenues sont quasiment indiscernables de celles relatives aux liquides purs (voir Figure 3.1 à Figure 3.3 du Chapitre 3). Les bilans molaires à 25°C pour chacune des solutions unaires (H_2O, HCl, & HNO_3) sont présentés au Tableau 4.1. Les paramètres utilisés pour chacune des solutions unaires sont indiqués dans le Tableau 4.2. (Pour la liste complète des paramètres de modèle unaire, voir Tableau 6.2 de l'annexe B.)

Tableau 4.1 : Bilan molaire à 25°C pour chacune des solutions unaires (H_2O, HCl, & HNO_3)

Solution	« End-member »	Fraction molaire	Solution	« End-member »	Fraction molaire
Système unaire H_2O	$H^+//OH^-$	3.63E-20	Système unaire HNO_3	$H^+//NO_3^-$	2.01E-08
	$H^+//H_2O^{"-"}$	1.00E-11		$H^+//HNO_3^{"-"}$	1.42E-04
	$H(H_2O)^+//OH^-$	1.09E-19		$HNO_3^{"+"}//NO_3^-$	1.42E-04
	$H(H_2O)^+//H_2O^{"-"}$	3.00E-11		$HNO_3^{"+"}//HNO_3^{"-"}$	0.999716
	$H(H_2O)_2^+//OH^-$	3.25E-19			
	$H(H_2O)_2^+//H_2O^{"-"}$	8.99E-11	Système unaire HCl	$H^+//Cl^-$	5.24E-07
	$H(H_2O)_3^+//OH^-$	9.74E-19		$H^+//HCl^{"-"}$	7.23E-04
	$H(H_2O)_3^+//H_2O^{"-"}$	2.69E-10		$HCl^{"+"}//Cl^-$	7.23E-04
	$H(H_2O)_4^+//OH^-$	2.92E-18		$HCl^{"+"}//HCl^{"-"}$	0.998553
	$H(H_2O)_4^+//H_2O^{"-"}$	8.06E-10			
	$H(H_2O)_5^+//OH^-$	8.74E-18			
	$H(H_2O)_5^+//H_2O^{"-"}$	2.41E-09			
	$H_2O^{"+"}//OH^-$	3.62E-09			
	$H_2O^{"+"}//H_2O^{"-"}$	1.000000			

Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres de modèle pour les solutions liquides unaires

Liquide pur	Paramètre de modèle	$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$	Cp
	(Voir les équations (4.3), (4.4) & (4.7))	*J/mol*	*J/mol-K*	*J/mol-K*
H_2O	$\Delta g_{H^+//OH^-}$	55814.6	-184.9857	-
	$\Delta g_{H_3O^+//OH^-}$	55814.6	-175.8640	8.5354 -0.1535231*T
	$\Delta g_{H_5O_2^+//OH^-}$	55814.6	-166.7424	17.0707 -0.3070466*T
	$\Delta g_{H_7O_3^+//OH^-}$	55814.6	-157.6209	25.6061 -0.4605705*T
	$\Delta g_{H_9O_4^+//OH^-}$	55814.6	-148.4994	34.1414 -0.6140940*T
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//OH^-}$	55814.6	-139.3778	42.6768 -0.7676176*T
	$\Delta g_{H_2O//H_2O}$	-111 629.1	369.9714	-
HNO_3	$\Delta g_{H^+//NO_3^-}$	-	-147.3487	-
	$\Delta g_{HNO_3//HNO_3}$	-	294.6973	-
HCl	$\Delta g_{H^+//Cl^-}$	-	-120.2367	-
	$\Delta g_{HCl//HCl}$	-	240.4735	-

CHAPITRE 5 SOLUTIONS LIQUIDES BINAIRES

Comme il a déjà été mentionné, il est possible de construire à partir des équations (4.3) à (4.10) un modèle servant à représenter les composés purs sous forme de solutions liquides unaires, ainsi que les solutions liquides binaires incluant ces solutions unaires. À partir de ce modèle, une méthode de modélisation des systèmes binaires a été mise au point de façon à pouvoir représenter à la fois le diagramme d'équilibre liquide-vapeur (VLE) d'un acide en solution aqueuse, l'activité de l'acide et de l'eau dans la même solution, ainsi que le degré de dissociation de l'acide, qui s'exprime comme étant le ratio entre la somme du nombre de moles de tous les « end-members » contenant l'anion de l'acide et le nombre de moles d'acide non-dissocié introduit initialement dans le système ($\boldsymbol{degr}$é $\boldsymbol{de\ dissociation} = \boldsymbol{n_{A^-}/n^0_{HA}}$ où $\boldsymbol{A = Cl^-}$ ou $\boldsymbol{NO_3^-}$ et l'indice **0** signifie « initial »).

Aussi, il est important de noter que le degré ou taux de dissociation a été substitué à la notion plus classique du potentiel hydrogène ($\boldsymbol{pH = -\log_{10} a_{H^+} \cong -\log_{10} m_{H^+}}$ où $\boldsymbol{a_{H^+}}$ et $\boldsymbol{m_{H^+}}$ sont respectivement l'activité et la molalité en mol/kg d'eau du proton H^+). Dans le modèle thermodynamique développé, le proton H^+ est impliqué dans plusieurs cations $\boldsymbol{H(H_2O)_m}^+$, où $\boldsymbol{m}$ = 0 à 5. De la dilution infinie jusqu'à une faible concentration d'acide, l'approximation $\boldsymbol{a_{H^+} \cong m_{H^+}}$ est valide et on peut alors considérer que $pH \cong -\log_{10}\left(\sum_{i=0}^{5} m_{H(H_2O)_i^+}\right)$. Cette approche avait été utilisée pour définir le pKw de l'eau pure (voir équation (4.11) du Chapitre 4). L'activité du proton H^+ peut difficilement être reliée aux activités des différents cation $\boldsymbol{H(H_2O)_m}^+$ ($\boldsymbol{m}$ = 0 à 5). Par contre, à une forte teneur en acide, le remplacement de l'activité en molalité ($\boldsymbol{a_{H^+} \cong m_{H^+}}$) n'est plus valide. Ainsi, le taux ou degré de dissociation de l'acide est la grandeur finalement utilisée pour tenir compte du bilan ionique dans la solution liquide binaire.

Conceptuellement, les solutions liquides binaires sont séparées entre leur partie moléculaire (non-dissociée) et leur partie ionique. La partie moléculaire de la solution liquide est la partie dominante dans le mélange. C'est donc elle qui permet le plus facilement d'obtenir les propriétés thermodynamiques comme l'activité et l'équilibre liquide-vapeur. La partie ionique est toujours présente en plus faible quantité. C'est elle qui permet l'ajustement final des propriétés, ainsi que l'ajout de l'équilibre ionique dans le mélange, sous la forme du taux de dissociation de l'acide en solution aqueuse.

La première étape de la méthode d'optimisation employée fait l'utilisation de paramètres d'énergie de Gibbs d'excès $\boldsymbol{g^E}$ pour modéliser la partie moléculaire de la solution liquide binaire. Ces paramètres s'écrivent généralement sous la forme d'une série de termes polynômiaux dépendant de la composition, via les fractions de paires ($\boldsymbol{X_{C_i/A_j}}$) ou encore les fractions de sites équivalentes ($\boldsymbol{Y_{C_i}}$ et $\boldsymbol{Y_{A_j}}$) (pour une description, voir le Chapitre 2.2 Modèles de sels fondus). Dans ce travail, les espèces considérées ont toutes une charge de 1 (monovalentes). Les fractions de sites équivalentes sont donc égales aux fractions de sites molaires $\boldsymbol{X_{C_i}}$ et $\boldsymbol{X_{A_j}}$.

La partie moléculaire des deux systèmes binaires présentés dans ce chapitre a été optimisée en utilisant des termes de type Redlich–Kister dépendant de la fraction de sites équivalents, qui ont la forme générale $\boldsymbol{g^E} = {}^{\boldsymbol{i}}\boldsymbol{L_{AB}Y_AY_B(Y_A - Y_B)^i}$ où l'ordre $\boldsymbol{i} \geq \mathbf{0}$, et **A** et **B** représentent des espèces moléculaires ou ioniques sur le même sous-réseau.

Comme montré au Chapitre 4, pour un système binaire donné, il y a 4 espèces moléculaires dans la solution liquide (2 cationiques et 2 anioniques). Elles forment entre elles un système réciproque. Les termes de $\boldsymbol{g^E}$ ont été optimisés de façon à respecter la symétrie de ce système réciproque en supposant que la diagonale stable de ce système réciproque est celle reliant les composés $\boldsymbol{A}^{"+"}//\boldsymbol{A}^{"-"}$ et $\boldsymbol{B}^{"+"}//\boldsymbol{B}^{"-"}$ et en considérant que les termes ${}^{\boldsymbol{i}}\boldsymbol{L_{AB}}$ des côtés adjacents sont égaux (i.e. $\boldsymbol{A}^{"+"}//\boldsymbol{A}^{"-"} - \boldsymbol{A}^{"+"}//\boldsymbol{B}^{"-"}$ et $\boldsymbol{A}^{"+"}//\boldsymbol{A}^{"-"} - \boldsymbol{B}^{"+"}//\boldsymbol{A}^{"-"}$ d'une part; $\boldsymbol{B}^{"+"}//\boldsymbol{B}^{"-"} - \boldsymbol{A}^{"+"}//\boldsymbol{B}^{"-"}$ et $\boldsymbol{B}^{"+"}//\boldsymbol{B}^{"-"} - \boldsymbol{B}^{"+"}//\boldsymbol{A}^{"-"}$ d'autre part).

Dans le cas d'un système où il y a une abondance de données en fonction à la fois de la température et de la pression, comme par exemple des données d'équilibre liquide–vapeur à pression fixe ou à température fixe, il est possible d'introduire dans les paramètres ${}^{\boldsymbol{i}}\boldsymbol{L_{AB}}$ une dépendance en température. Tous les paramètres optimisés pour la partie moléculaire des solutions binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 sont présentés dans le Tableau 5.1 suivant.

La deuxième étape de la méthode d'optimisation employée est l'ajustement des paramètres de modèle ($\Delta\boldsymbol{g}$ & $\Delta\boldsymbol{g^{exchange}}$) de la partie ionique de la solution liquide binaire, tel que définie par les équations (4.3) à (4.10). Pour le système H_2O – HCl, il est apparu plus facile d'optimiser la solution liquide binaire complète en utilisant toutes les données à température constante (VLE et degré de dissociation à 25°C) afin de pouvoir ajuster de manière cyclique les termes de type Redlich–Kister de la partie moléculaire et les paramètres de modèle de la partie ionique. Étant

donné que l'optimisation s'est faite à une même température (25°C) pour toutes les données, et que le taux de dissociation de HCl devient très faible rapidement, même à faible fraction molaire de HCl, le diagramme VLE ne change pratiquement pas entre l'optimisation faite sur la partie moléculaire seule et celle incluant la partie ionique. Cela permet de faire tous les ajustements nécessaires sur la partie ionique afin de reproduire les données de dissociation sans avoir à modifier les termes de $\boldsymbol{g^E}$ de la partie moléculaire de façon importante. Par la suite, il a suffi d'introduire une dépendance en température dans ces mêmes termes pour reproduire à la fois les données de VLE à pression fixe et à température fixe. Pour le système H_2O – HNO_3, la même méthode a été appliquée de façon à reproduire les données de dissociation et de VLE à différentes températures.

Tableau 5.1 : Valeurs des termes d'énergie de Gibbs d'excès de la partie moléculaire des solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3

$\boldsymbol{X^{"+"}\ //\ A^{"-"};B^{"-"}}$ **ou** $\boldsymbol{A^{"+"};\ B^{"+"}\ //\ Y^{"-"}}$	***Énergie de Gibbs d'excès***	
	Redlich–Kister d'ordre 0	*Redlich–Kister d'ordre 1*
	$\mathbf{{}^0L_{AB}}$	$\mathbf{{}^1L_{AB}}$
	*J/équiv.**	*J/équiv.**
$\boldsymbol{H_2O^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"};HCl^{"-"}}$	$-67843.6\ +128.6143\cdot T$	-4811.6
$\boldsymbol{HCl^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"};HCl^{"-"}}$	-	$+6276.0$
$\boldsymbol{H_2O^{"+"};\ HCl^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"}}$	$-67843.6\ +128.6143\cdot T$	-4811.6
$\boldsymbol{H_2O^{"+"};\ HCl^{"+"}\ //\ HCl^{"-"}}$	-	$+6276.0$
$\boldsymbol{H_2O^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"};HNO_3^{"-"}}$	$-26150.0\ +52.6245\cdot T$	$-16736.0+42.0996\cdot T$
$\boldsymbol{HNO_3^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"};HNO_3^{"-"}}$	$-25104.0+28.0664\cdot T$	$-5020.8\ -5.6133\cdot T$
$\boldsymbol{H_2O^{"+"};\ HNO_3^{"+"}\ //\ H_2O^{"-"}}$	$-26150.0\ +52.6245\cdot T$	$-16736.0+42.0996\cdot T$
$\boldsymbol{H_2O^{"+"};\ HNO_3^{"+"}\ //\ HNO_3^{"-"}}$	$-25104.0+28.0664\cdot T$	$-5020.8\ -5.6133\cdot T$
*Note : Équiv. signifie mole d'équivalent. Pour une définition, voir l'équation (2.20) et le texte associé.		

La partie moléculaire est donc modélisée en premier, et une légère dissociation est introduite dans le système. Ensuite, s'il y a lieu, les « end-members » ioniques sont ajustés pour resproduire la composition expérimentale de l'azéotrope dans le diagramme VLE et l'allure de la courbe du degré de dissociation, ainsi que pour faire disparaître les éventuelles lacunes de miscibilité. Par itération, on ajoute ainsi un peu plus de dissociation jusqu'à atteindre un taux de dissociation satisfaisant à de très faibles fractions molaires d'acide ($\mathbf{0} < \boldsymbol{X_{HNO_3}} \boldsymbol{ou}\ \boldsymbol{X_{HCl}} \leq \sim\mathbf{0.1}$). Une fois ce seuil atteint, l'optimisation à la fois de la partie moléculaire et de la partie ionique permet d'ajuster les diagrammes VLE jusqu'à obtenir un degré d'accord satisfaisant.

Tableau 5.2 : Méthodologie d'optimisation des solutions liquides binaires

#	Étape	Description
1.	Partie moléculaire	Optimisation des termes d'excès $\boldsymbol{g^E}$ de type Redlich–Kister avec des paramètres constants (i.e. sans dépendance en température).
2.	Partie ionique	Prise en compte de la dissociation, en ajustant le paramètre de modèle $\Delta \boldsymbol{g^{exchange}_{H^+,H_2O\,//\,A^-,HA}}$, où $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{Cl^-}\ ou\ \boldsymbol{NO_3^-}$.
3.	Ajustement de la partie ionique	Optimisation des paramètres de modèle $\Delta \boldsymbol{g_{H(H_2O)^+_m//\,A^-}}$ pour $\boldsymbol{m}$ = (1..5), où $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{Cl^-}\ ou\ \boldsymbol{NO_3^-}$.
4.	Itération	À partir de l'étape 2, itération jusqu'à l'obtention d'une dissociation acceptable en solution aqueuse diluée (i.e. à faible concentration d'acide dans l'eau).
5.	Itération	À partir de l'étape 1, itération jusqu'à reproduire de façon satisfaisante les données de VLE et de taux de dissociation à température fixe.
6.	Itération (Si applicable)	À partir de l'étape 1, ajout d'une dépendance en température aux termes d'excès et aux paramètres de modèle, jusqu'à reproduire de façon satisfaisante les données disponibles à une température différente (ou les données de VLE à pression fixe).

Tableau 5.3 : Valeurs des paramètres de modèle pour les solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3

Système binaire	Paramètre du modèle	$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$
	(Voir les équations (4.7) & (4.10))	*J/mol*	*J/mol-K*
$H_2O - HCl$	$\Delta g_{H_3O^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-293.6588
	$\Delta g_{H_5O_2^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-265.5924
	$\Delta g_{H_7O_3^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-237.5260
	$\Delta g_{H_9O_4^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-181.3932
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-160.3434
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\,H_2O//\,Cl^-\,HCl}$	-62760.0	-37.8897
$H_2O - HNO_3$	$\Delta g_{H_3O^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-129.7040
	$\Delta g_{H_5O_2^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-117.1520
	$\Delta g_{H_7O_3^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-104.6000
	$\Delta g_{H_9O_4^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-92.0480
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-79.4960
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\,H_2O//\,NO_3^-\,HNO_3}$	-42676.8	25.2598

En rendant les termes d'excès g^E plus négatifs, on stabilise la solution liquide binaire, et on augmente donc les températures des courbes de condensation et d'ébullition de l'équilibre liquide-vapeur du mélange à pression fixe, mais on diminue le degré de dissociation car la partie moléculaire est stabilisée. En rendant plus négatif le paramètre de modèle $\Delta g^{exchange}_{H^+,H_2O\,//\,A^-,HA}$ où $A = Cl^-\ ou\ NO_3^-$, on augmente à la fois le taux de dissociation et les courbes de VLE à pression fixe, car on augmente la partie ionique qui est plus stable que la partie moléculaire à haute température, vis-à-vis du gaz qui doit être complétement moléculaire. Le gaz est supposé réel, et est constitué uniquement des composés H_2O, HCl, & HNO_3 purs gazeux; il est modélisé par la même équation d'état que celle présentée dans la 1ière section du Chapitre 3. En rendant plus positifs les paramètres de modèle $\Delta g_{H(H_2O)_m^+//\,A^-}$ pour m = (1..5) où $A = Cl^-\ ou\ NO_3^-$, on déstabilise certains cations hydratés par rapport à d'autres, donc on diminue le degré de

dissociation associé au voisinage de la fraction molaire ***1/(m+1)*** de l'acide impliqué, et de la même façon on diminue les températures de condensation et d'ébullition à pression fixe. Les valeurs des paramètres de modèle pour les optimisations présentées dans les sections suivantes pour les solutions binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 sont rassemblées dans le Tableau 5.3 (Pour la liste complète des paramètres de modèle binaire, voir Tableau 6.3 de l'annexe B.)

5.1 Données expérimentales

Toutes les données de diagramme d'équilibre liquide-vapeur (VLE) ont été tirées directement de deux encyclopédies reconnues, soit le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » publié par McGraw-Hill (Liley, Thomson, Friend, Daubert, & Buck, 1999) ainsi que « DECHEMA Chemistry Data Series » publié par l'organisme allemand à but non-lucratif DECHEMA (Gmehling, Onken, & Rarey-Nies, 1988). Pour le système H_2O – HCl, une compilation par (Fritz & Fuget, 1956) de données de VLE calculées à partir de mesures de force électromotrice (« EMF ») a également été considérée. Seules les séries de données compatibles ont été conservées, et utilisées pour les optimisations subséquentes des deux solutions liquides binaires présentées (H_2O – HCl et H_2O – HNO_3).

Pour la fiabilité des données expérimentales, le « Perry's » indique que les données utilisées pour les deux systèmes proviennent des « International Critical Tables », qui regroupent des valeurs provenant de la littérature entre 1920 et 1924 (West, C. J., Dorsey, Bichowsky, & Klemenc, 1924). Le volume de données de VLE de DECHEMA rapporte chaque série de données indépendamment, par auteur/article et par température/pression. Dans la mesure du possible, les données ont été extraites des articles originaux, sinon les points de l'encyclopédie ont été utilisés tels que rapportés. Pour les articles qui ont pu être obtenus, les différentes techniques de mesure et d'analyse ont été comparées.

Pour le système H_2O – HCl, (Sako, Hakuta, & Yoshitome, 1984) ont utilisé un appareil de distillation à l'équilibre de type (Othmer, 1928), où la pression est lue avec une jauge à déformation (de type Bourdon) et les solutions liquide et gazeuse recueillies ont été titrées par l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le phénolphtaléine purifié et dilué. (Kao, 1970) a utilisé une cellule constituée d'un cylindre de verre et encapsulée par des embouchures en tantale, plongée dans un bain d'huile de silicone thermostaté. Une lecture de pression se faisait avec une jauge à

déformation, et la température était obtenue par un thermistor. La composition gazeuse était analysée par chromatographie en phase gazeuse. La composition de la phase liquide a été obtenue par titration au NaOH dilué. (Storonkin & Susarev, 1952; Susarev & Prokofyeva, 1963) ont fait leurs mesures de pression de vapeur par flux de gaz inerte. Les compositions en chlore ont été titrées par argentimétrie, par la méthode Volhard. (Haase, Naas, & Thumm, 1963) ont fait des mesures de EMF pour en extraire de basses pressions de vapeur. À plus haute pression, les mesures ont été faites par ébullition en autoclave, avec un manomètre électrique à déflexion. Il n'est pas mentionné exactement comment les compositions ont été obtenues.

Pour le système H_2O – HNO_3, (Sako, Hayano, Hakuta, & Yoshitome, 1985) ont utilisé une méthode similaire à celle présentée dans leur article précédent relatif au système H_2O – HCl; c'est-à-dire un appareil de distillation à l'équilibre de type Othmer. Leurs échantillons ont été traités aussi similairement, avec neutralisation/titration à l'hydroxyde de sodium. (Wilson, G. L. & Miles, 1940), (Rivenq, 1959) et (Flatt & Benguerel, 1962) ont aussi utilisé des variantes de montages similaires à celui mis en pratique par Othmer, avec son distillateur à l'équilibre. (Ellis & Thwaites, 1957) ont utilisé un distillateur à l'équilibre à recirculation pour produire des données d'équilibre pour le système ternaire H_2O – HNO_3 – H_2SO_4, où le système binaire H_2O – HNO_3 est établi comme cas de base. Les échantillons gazeux et liquides ont été titrés par NaOH. (Boublik & Kuchynka, 1960) et (Vandoni & Laudy, 1952) ont utilisé une méthode à flux continu, comme « Susarev et al. » pour le système H_2O – HCl. Dans une colonne à distiller sous vide, la solution est chauffée et le produit gazeux est récupéré par un flux d'air, qui est ensuite passé dans un condenseur où le liquide évaporé est récupéré, échantillonné et titré.

Les données d'activité pour les acides ont été calculées à partir de données de pressions partielles $\boldsymbol{P_i}$ et totales, ainsi que des données de tensions de vapeur des composés purs $\boldsymbol{P_i^0}$ (voir Chapitre 3.2), selon l'équation $\boldsymbol{a_i = P_i/P_i^0}$, qui donne l'activité rationnelle telle que démontrée par (Davis & De Bruin, 1964). La série de données d'activité pour l'eau de (Liley et al., 1999) est obtenue de la même façon que pour les acides. Les autres séries de données pour l'activité de l'eau ont été calculées à partir de données de coefficient osmotique $\boldsymbol{\phi}$. Les données de (Charrin, Moisy, Garcia-Argote, & Blanc, 1999) ont été obtenues par une méthode isopiestique (mesure de l'humidité relative) et par une mesure de la diminution de la température de fusion. Pour (Hamer & Wu, 1972), il s'agit plutôt d'une compilation encyclopédique regroupant des données obtenues

par des techniques variées. L'auteur a toutefois donné un poids particulier aux données obtenues par EMF, à l'aide d'une cellule électrochimique sans joint liquide.

$$a_w^0 = \frac{P_w}{P_w^0} = \exp(-\phi \cdot M_w \cdot m_i^0 \cdot \nu_i) \tag{5.1}$$

La conversion des coefficients osmotiques en activité de l'eau se fait avec l'équation de Gibbs-Duhem, telle que donnée par (Dutcher et al., 2013) (Équation (5.1)). Dans l'équation (5.1), $\boldsymbol{M_w}$ représente la masse molaire de l'eau en kg/mol, $\boldsymbol{m_i^0}$ est la molalité du soluté en mol/kg d'eau ($\boldsymbol{i}$ = ***HCl*** ou $\boldsymbol{HNO_3}$), et $\boldsymbol{\nu_i}$ est le coefficient stœchiométrique du soluté (nombre de moles d'ions produit en supposant une dissociation complète), ou encore le nombre d'équivalent tel que discuté dans le Chapitre 2.2. Pour ***HCl*** et $\boldsymbol{HNO_3}$, il s'agit d'électrolytes univalents se séparant en un seul cation et un seul anion, donc $\boldsymbol{\nu_i = 2}$.

Comme il est mentionné dans l'introduction du Chapitre 5, le taux de dissociation est le nombre de moles d'anion libre du soluté divisé par le nombre de moles total de soluté introduit initialement. Pour la solution liquide binaire H_2O – HCl, les données de degré de dissociation ont été tirées de (West, L. E. & Gahler, 1942), qui ont fait leurs mesures à l'aide d'une cellule électrochimique. Le courant de la cellule est calibré de façon à être équivalent à un taux de dissociation connu à une concentration connue très diluée en acide (0.0097 ampères pour 97% de dissociation à 0.01M d'acide chlorhydrique).

Pour la solution liquide binaire H_2O – HNO_3, (Krawetz, 1955) et (Ruas, Pochon, Simonin, & Moisy, 2010) ont fait l'étude par spectroscopie Raman de la dissociation de l'acide nitrique en solution aqueuse, fournissant des ainsi données de quantité molaire d'anion libre de nitrate ($\boldsymbol{NO_3^-}$) en solution en fonction de la concentration d'acide nitrique, à partir duquel le degré de dissociation est calculé directement. (Minogue, Riordan, & Sodeau, 2003) ont aussi utilisé la spectroscopie Raman pour extraire le taux de dissociation de l'acide nitrique en solution aqueuse à concentration constante en fonction de la température, mais sans publier les quantités molaires d'ion libre. (Hood, Redlich, & Reilly, 1954; Hood & Reilly, 1960) ont plutôt utilisé la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du proton (« H^1NMR ») pour déduire le degré de dissociation de l'acide nitrique, sur la base de la quantité d'hydrogène impliquée dans des cations hydratés par rapport à la quantité d'hydrogène totale.

Pour (Davis & De Bruin, 1964), la dissociation est une valeur dérivée d'un calcul à partir de données de pressions partielles d'acide et d'eau. L'équation d'équilibre $\boldsymbol{y_u/y_u^0 = (P/P^0)\left(C_s^0/C_s(1-\alpha)\right)}$ est utilisée pour convertir les données de pression partielles en taux de dissociation. Pour résoudre cette équation, les auteurs introduisent l'équation de Setchenov : $\boldsymbol{\log_{10}(y_u) = \lambda_u C_s(1-\alpha) + \lambda_c C_s \alpha}$. À partir de l'équation (5.2) et de données de pressions partielles et de degré de dissociation colligées de plusieurs auteurs, ils ont présenté des valeurs pour les trois constantes $\boldsymbol{y_u^0}$, $\boldsymbol{\lambda_u}$ et $\boldsymbol{\lambda_c}$.

$$\left(\frac{P}{P^0}\right)\left(\frac{C_s^0}{C_s(1-\alpha)}\right) = \frac{1}{y_u^0}\exp_{10}(\lambda_u C_s(1-\alpha) + \lambda_c C_s \alpha) \tag{5.2}$$

$\boldsymbol{y_u}$, $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{C_s}$ et $\boldsymbol{\alpha}$ représentent respectivement le coefficient d'activité de la partie moléculaire de l'acide en solution, la pression partielle de l'acide dans la phase gazeuse, la concentration stœchiométrique de l'acide en solution (mol/L), et le taux de dissociation. L'exposant « 0 » dans $\boldsymbol{y_u^0}$, $\boldsymbol{P^0}$ et $\boldsymbol{C_s^0}$ signifie que ces grandeurs correspondent à l'acide pur. $\boldsymbol{C_s^0}$ vaut donc 23.867 mol/l pour HNO_3. $\boldsymbol{\lambda_u}$ et $\boldsymbol{\lambda_c}$ sont deux constantes ajustables permettant de reproduire les données de taux de dissociation.

Toutes les données expérimentales directes ont été privilégiées pour faire les optimisations présentées dans les prochaines sections; c'est-à-dire les données de VLE obtenues à l'aide de techniques reconnues (principalement la distillation & la titration), et les données de degré de dissociation obtenues par spectroscopie et par des mesures électrochimiques. Les données d'activité n'ont pas été utilisées pour l'optimisation des solutions liquides binaires. Les courbes d'activité présentées sont donc prédites, mais étant donné que ces données sont essentiellement dérivées de données de pressions partielles (qui se retrouvent aussi dans les diagrammes de VLE), elles ne sont montrées qu'à titre indicatif (voir figures 5.21 à 5.23 pour H_2O – HCl, et Figure 5.44 pour H_2O – HNO_3).

5.2 Système binaire H_2O – HCl

La solution liquide binaire H_2O – HCl a un azéotrope varient entre 10 et 15% molaire de HCl dépendamment de la température, avec une valeur de 11% molaire à 1 atm. Étant donné que cet azéotrope est situé dans une région où la concentration acide est relativement diluée, il a été nécessaire de rajouter dans le modèle des cations suffisamment hydratés afin de pouvoir reproduire correctement l'azéotrope. Comme il a déjà été mentionné, les données à température fixe (25°C) ont été privilégiées pour faire l'optimisation initiale (voir figures 5.9 et 5.24), et ensuite les données de VLE à 1 atm et les données de dissociation à 50°C ont été reproduites (voir figures 5.1, 5.2 et 5.25) par ajout d'une dépendance en température dans les termes et paramètres optimisés. La dépendance en température de la dissociation a été optimisée de façon à garder approximativement à 50°C la même courbe de dissociation qu'à 25°C. Cette hypothèse a été faite suite à une observation relative au taux de dissociation de HNO_3 dans l'eau, qui varie très peu en fonction de la température (voir figures 5.45 et 5.46, dans la section 5.3).

Les différents calculs relatifs au système binaire H_2O – HCl (VLE, activités de H_2O et HCl dans la solution liquide, degré de dissociation de HCl) sont comparés aux données expérimentales sur les figures 5.1 à 5.25. La distribution à 25°C des principaux « end-members » en fonction de la composition de la solution liquide binaire H_2O – HCl est représentée sur les figures 5.26 et 5.27.

Sur la figure 5.1, la température minimale considérée est de 0°C. Il existe plusieurs composés intermédiaires dans le système binaire H_2O – HCl : $HCl \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot 3H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$, & $HCl \cdot H_2O$. Ce dernier est le composé le plus stable, avec une température de fusion de -15°C environ. (Kugler et al., 1968) Ces composés solides n'ont pas été considérés dans le présent travail. Le diagramme de phases H_2O – HCl calculé n'est donc pas valide en-dessous de 0°C. Il faut noter que la gamme des très basses températures n'est pas importante pour la production de fertilisants.

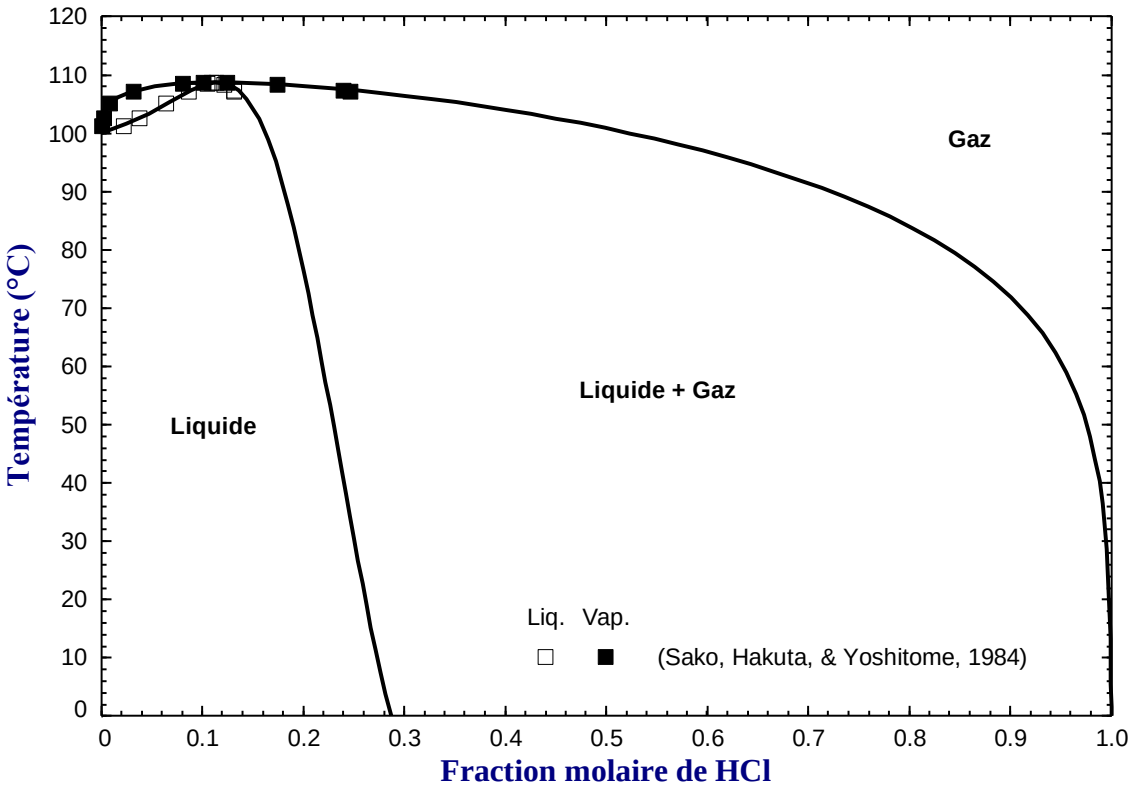

Figure 5.1 : VLE complet de H_2O – HCl à 1 atm (760 mmHg)

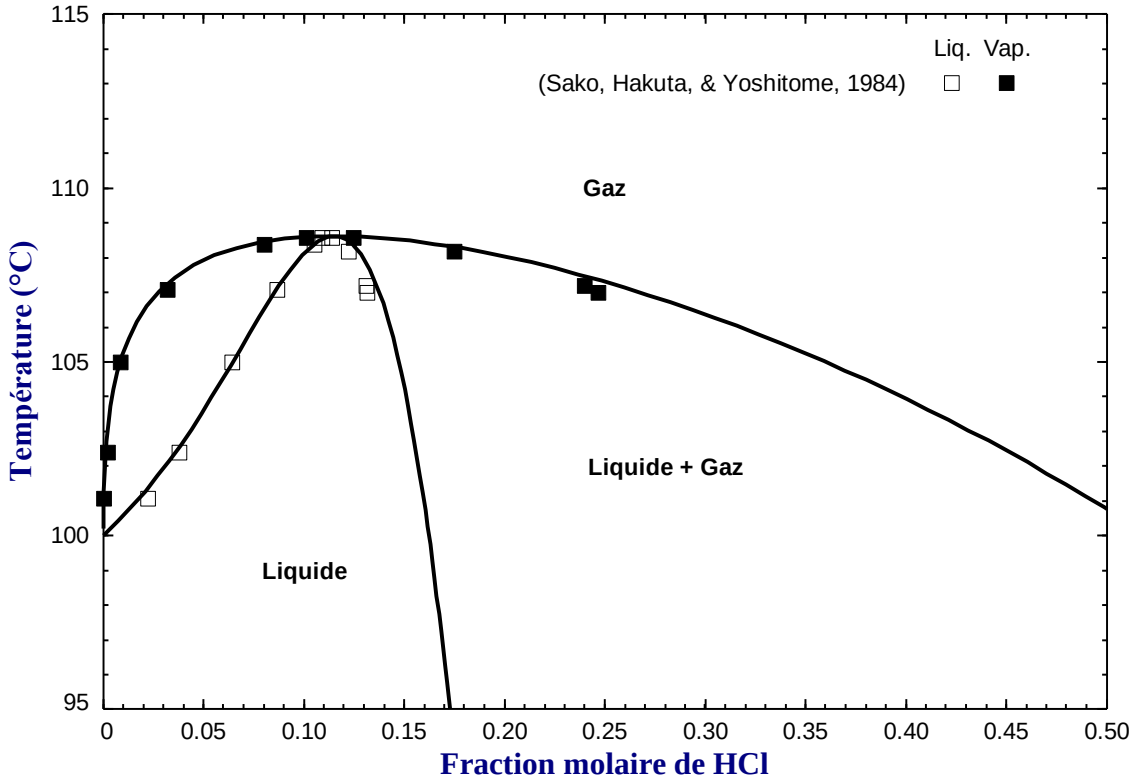

Figure 5.2 : VLE partiel de H_2O – HCl à 1 atm (760 mmHg)

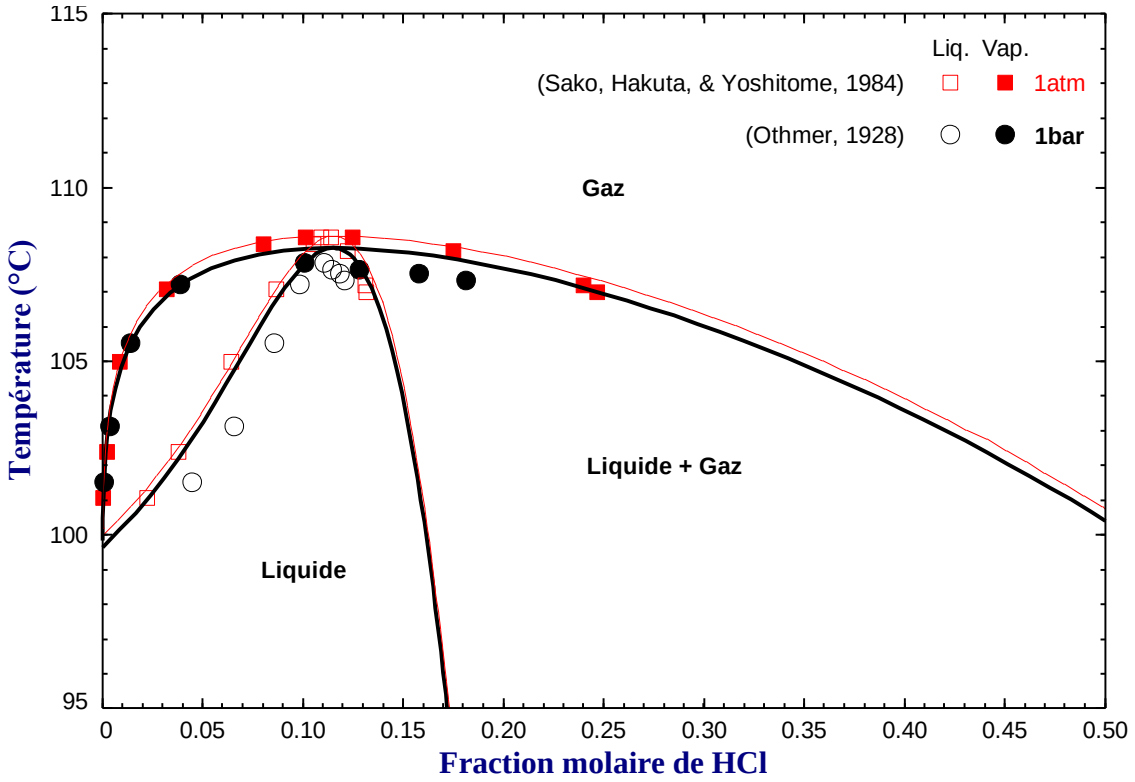

Figure 5.3 : Prédiction du VLE partiel de H_2O – HCl à 0.9869 atm (750 mm Hg)

(Les courbes calculées et les points représentés en **rouge** sont issus de la Figure 5.2.)

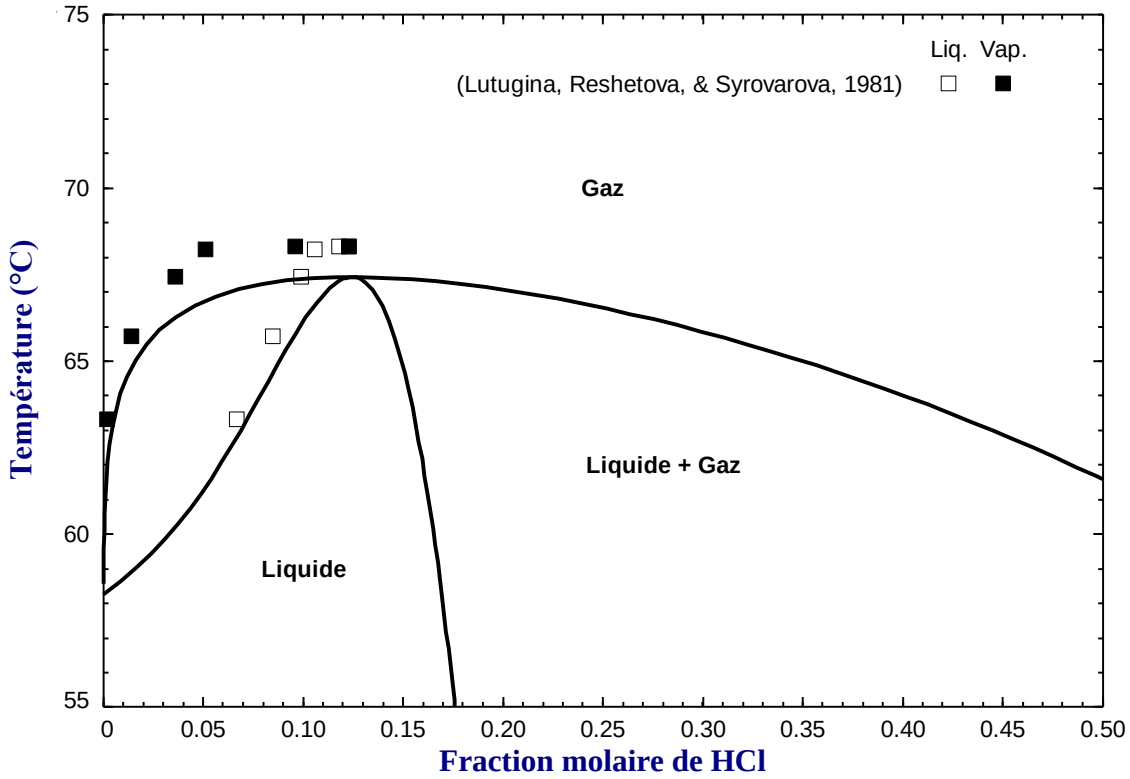

Figure 5.4 : Prédiction du VLE partiel de H_2O – HCl à 0.1842 atm (140 mm Hg)

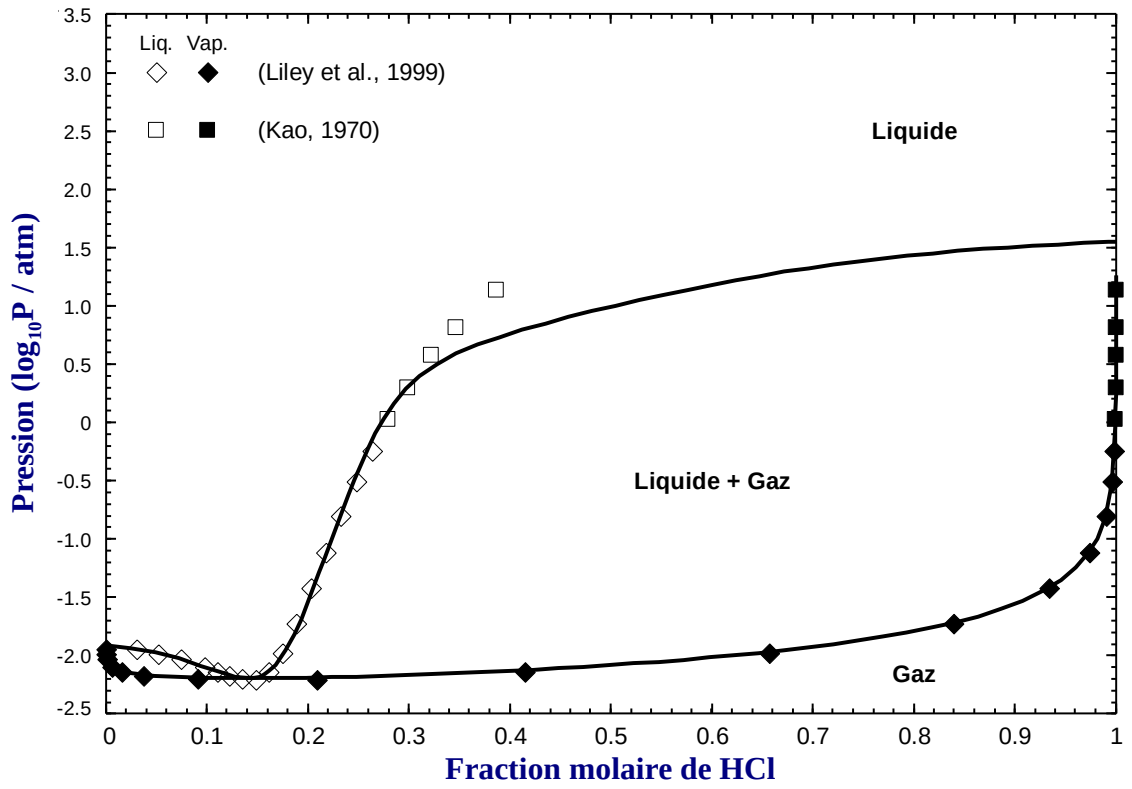

Figure 5.5 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 10°C

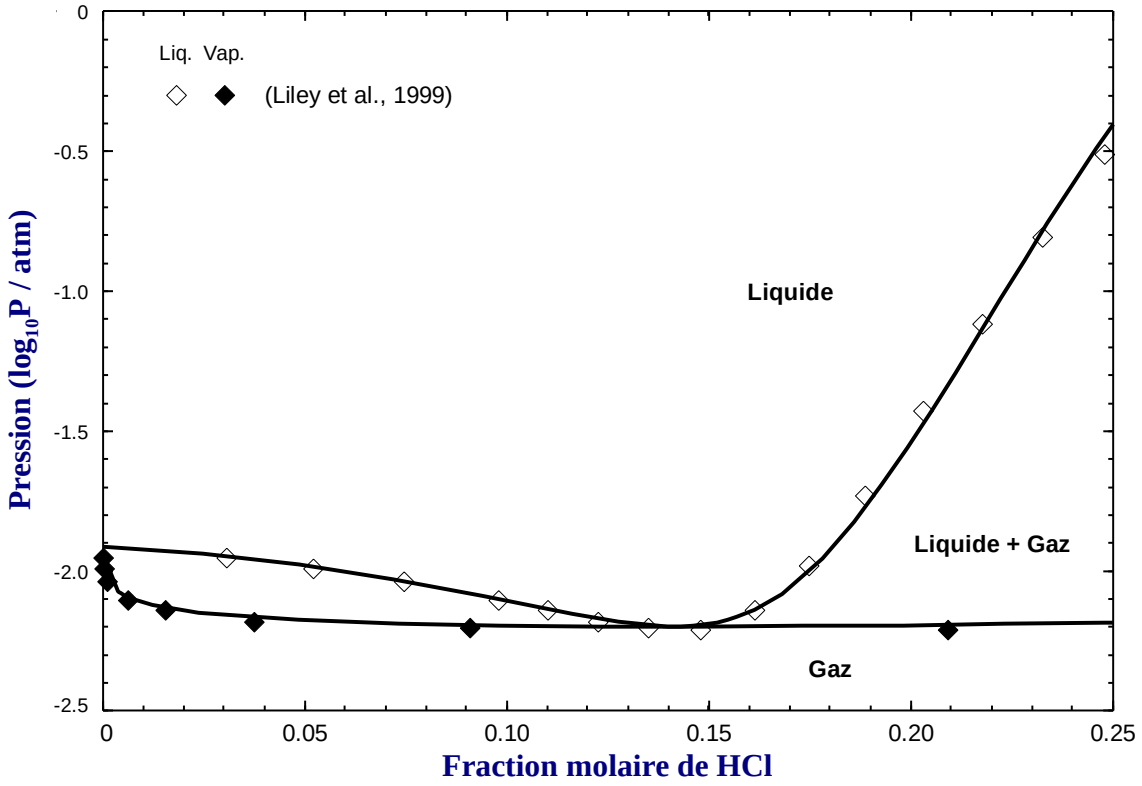

Figure 5.6 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 10°C

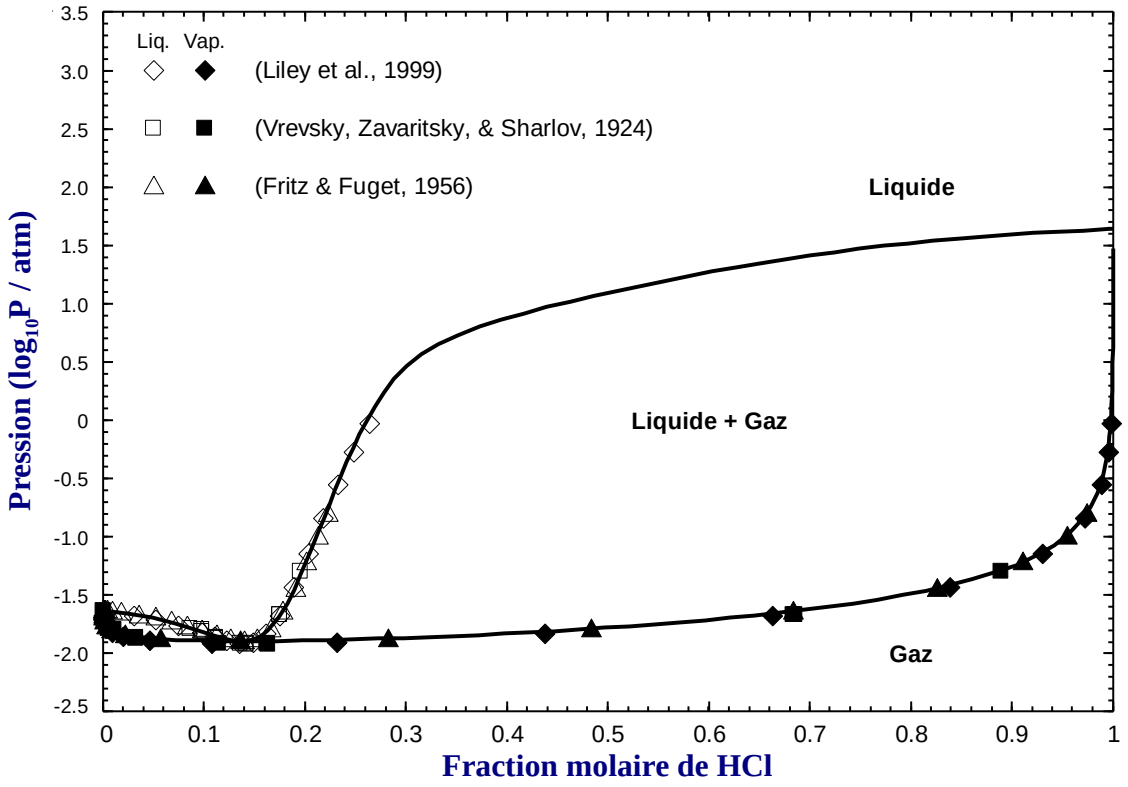

Figure 5.7 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 20°C

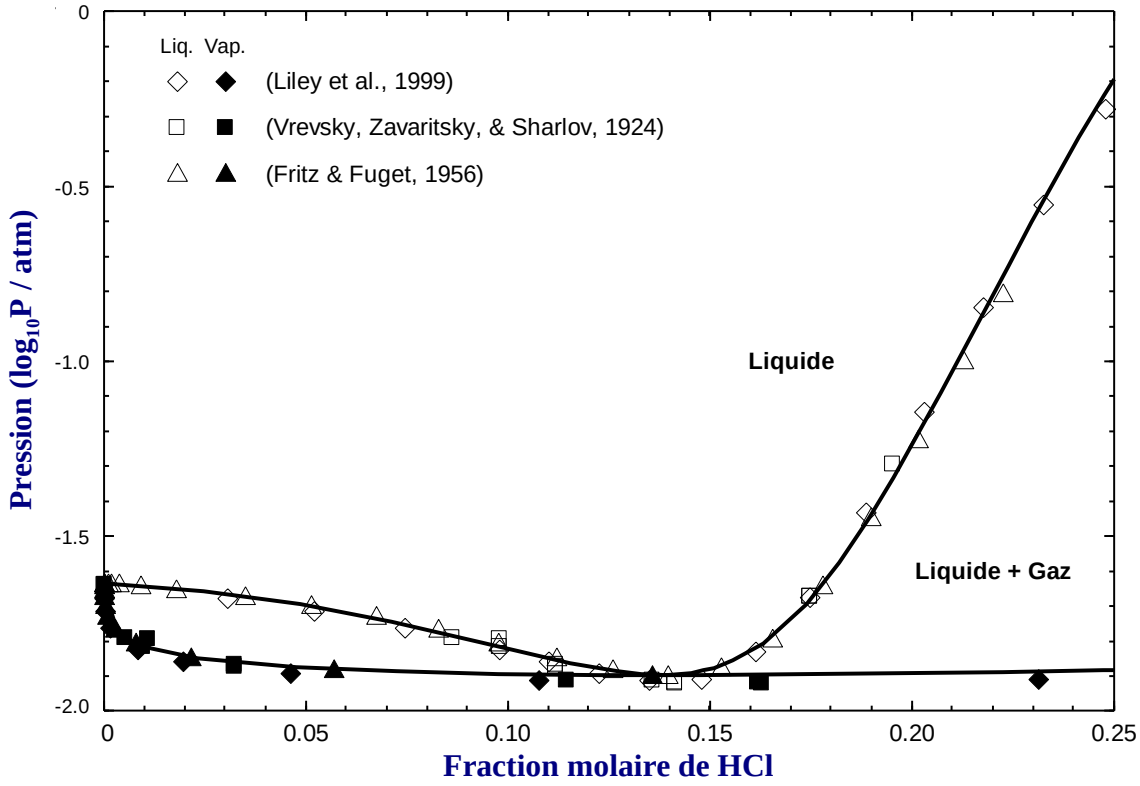

Figure 5.8 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 20°C

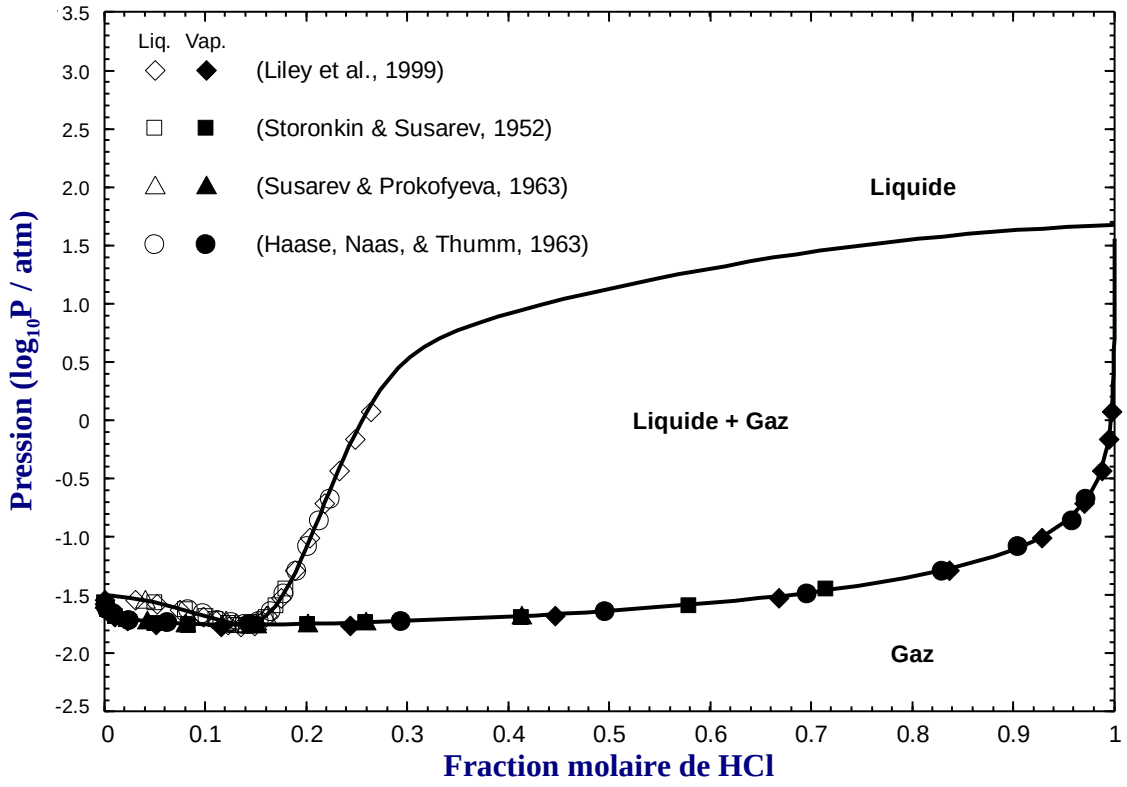

Figure 5.9 : VLE de H_2O – HCl à 25°C

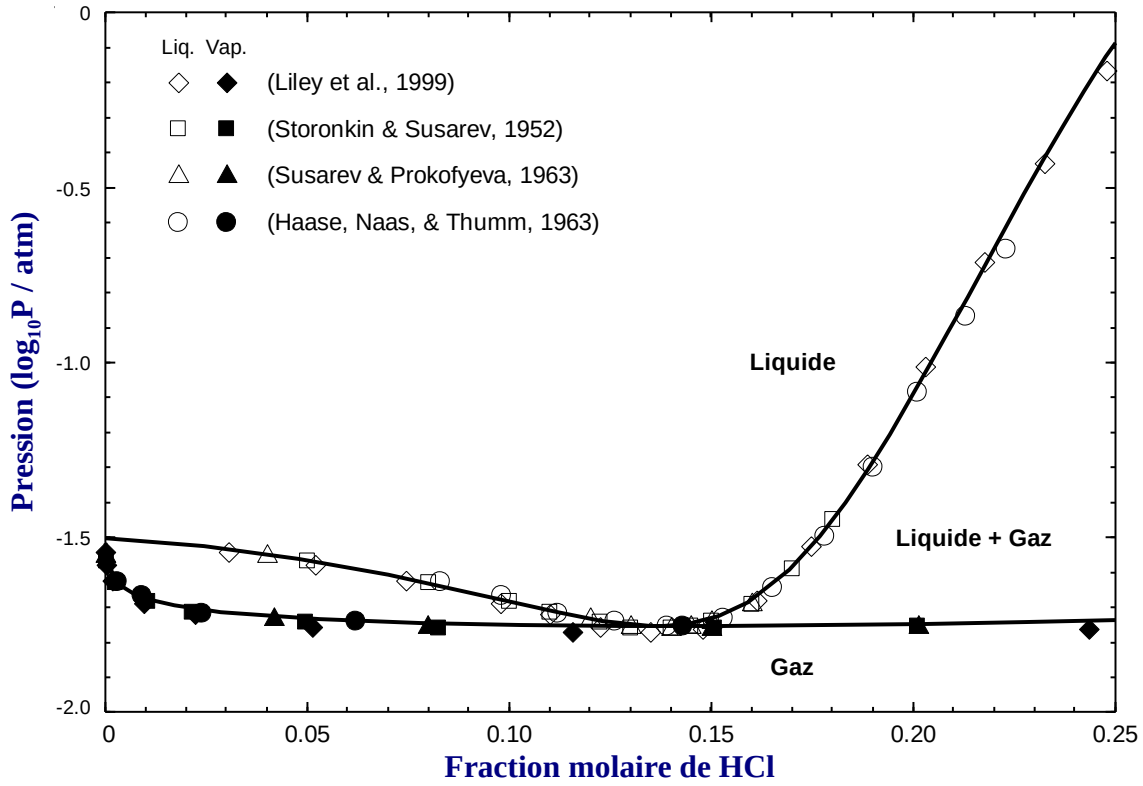

Figure 5.10 : Zoom du VLE de H_2O – HCl à 25°C

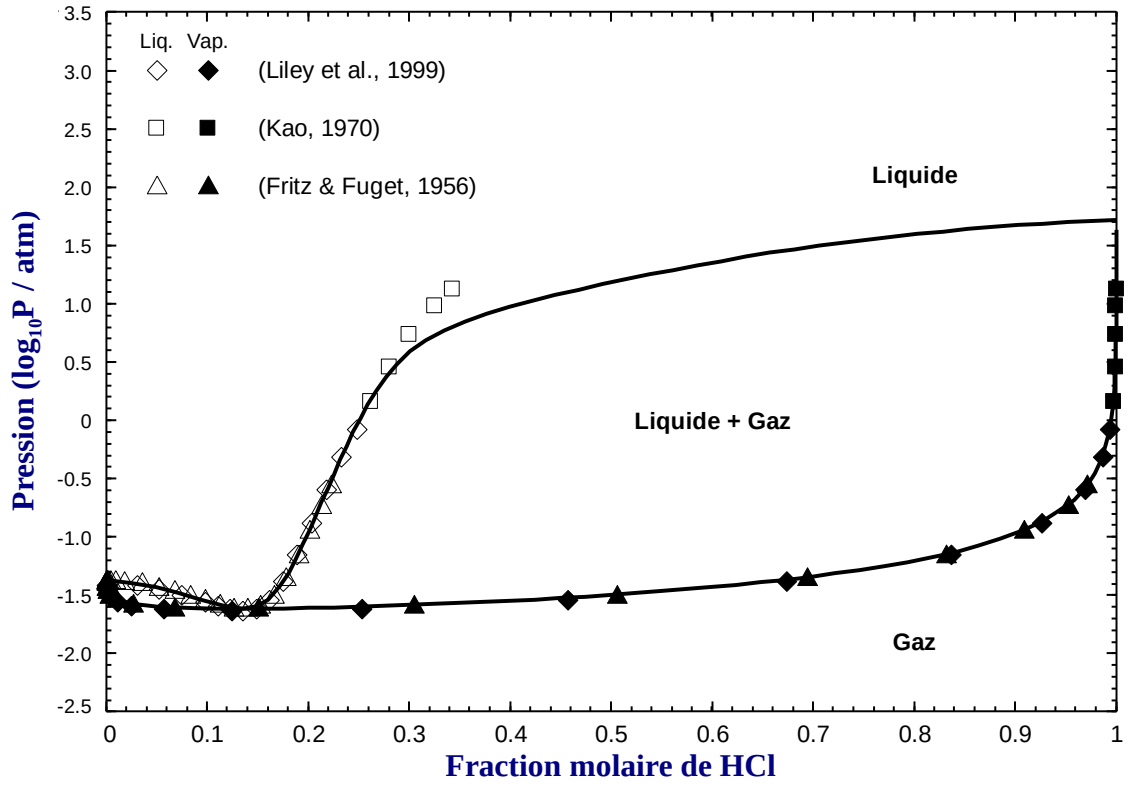

Figure 5.11 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 30°C

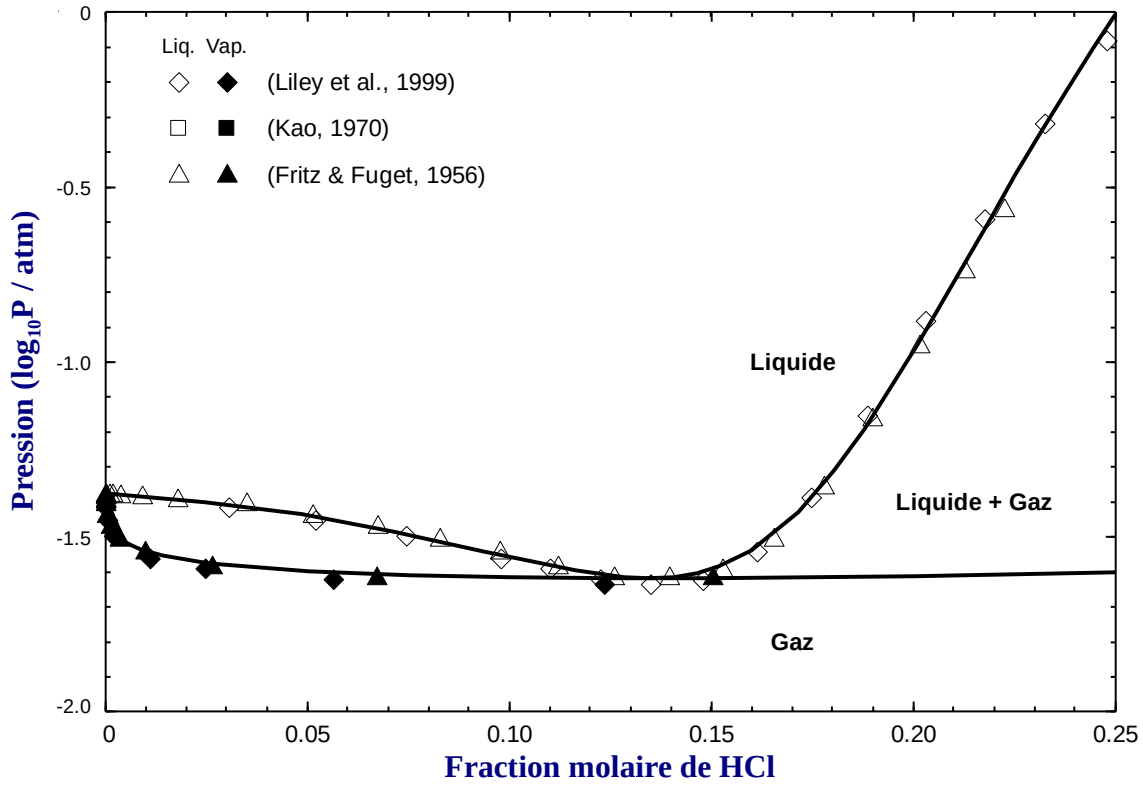

Figure 5.12 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 30°C

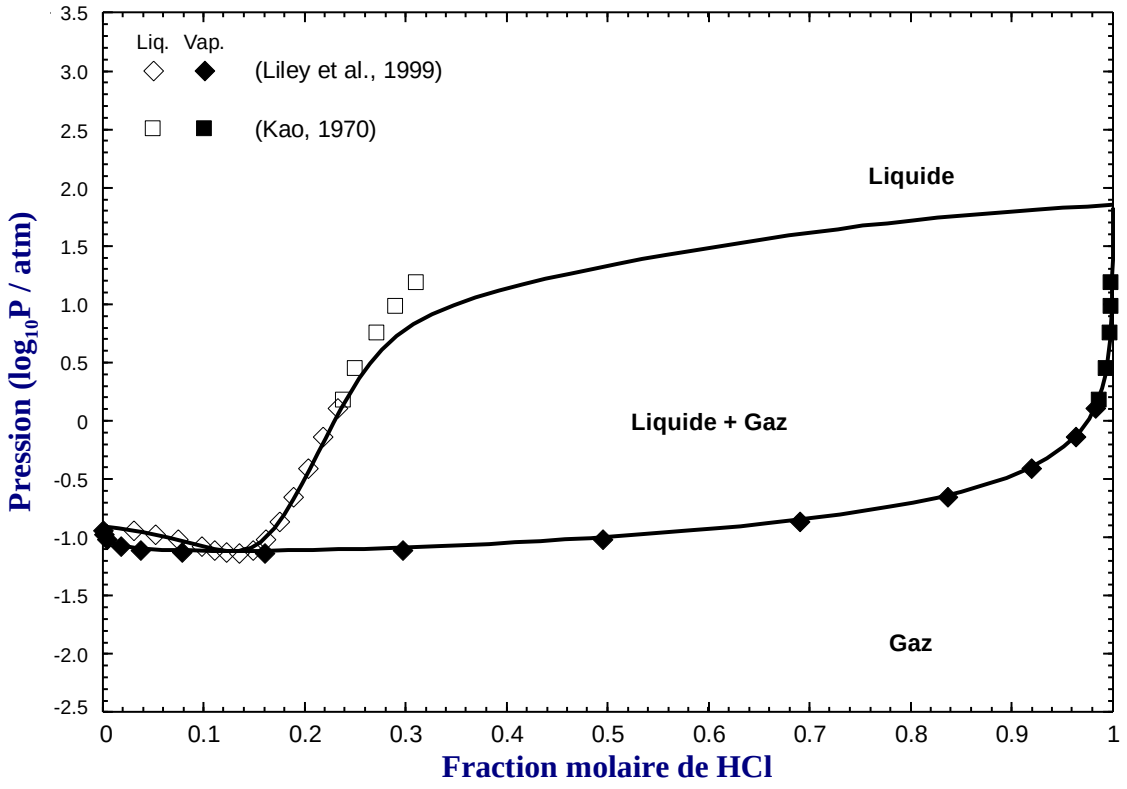

Figure 5.13 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 50°C

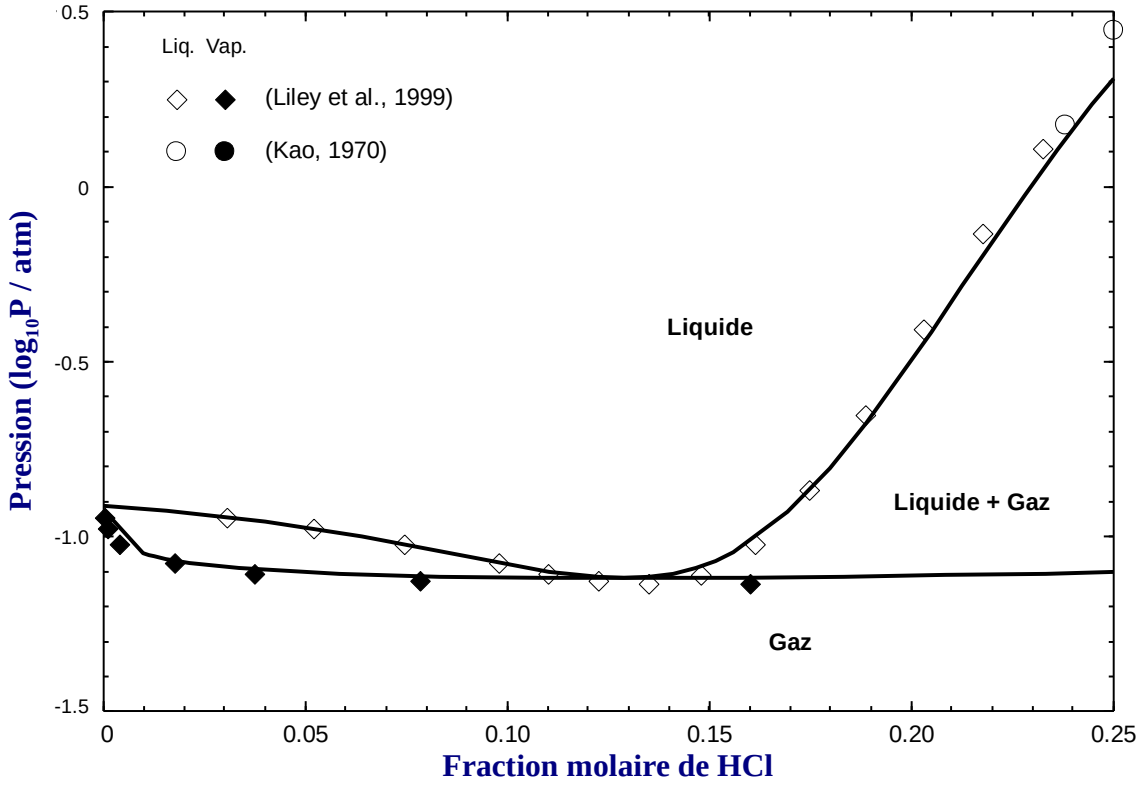

Figure 5.14 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 50°C

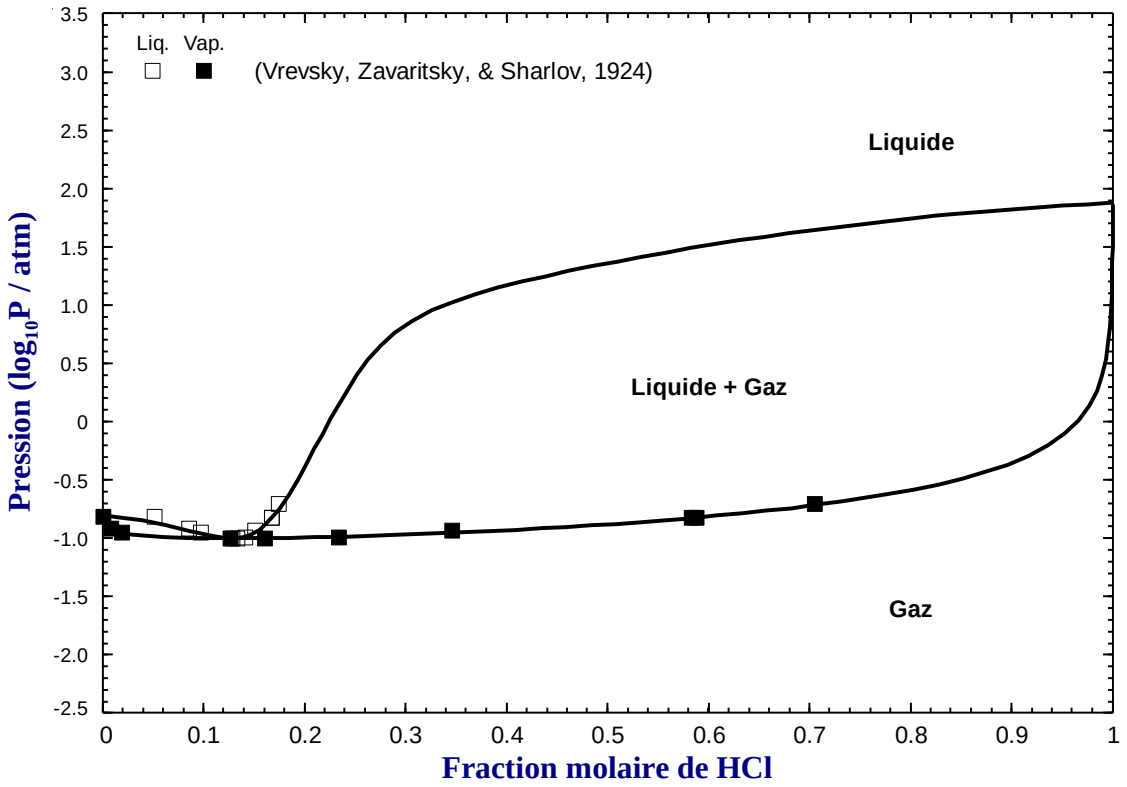

Figure 5.15 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 55°C

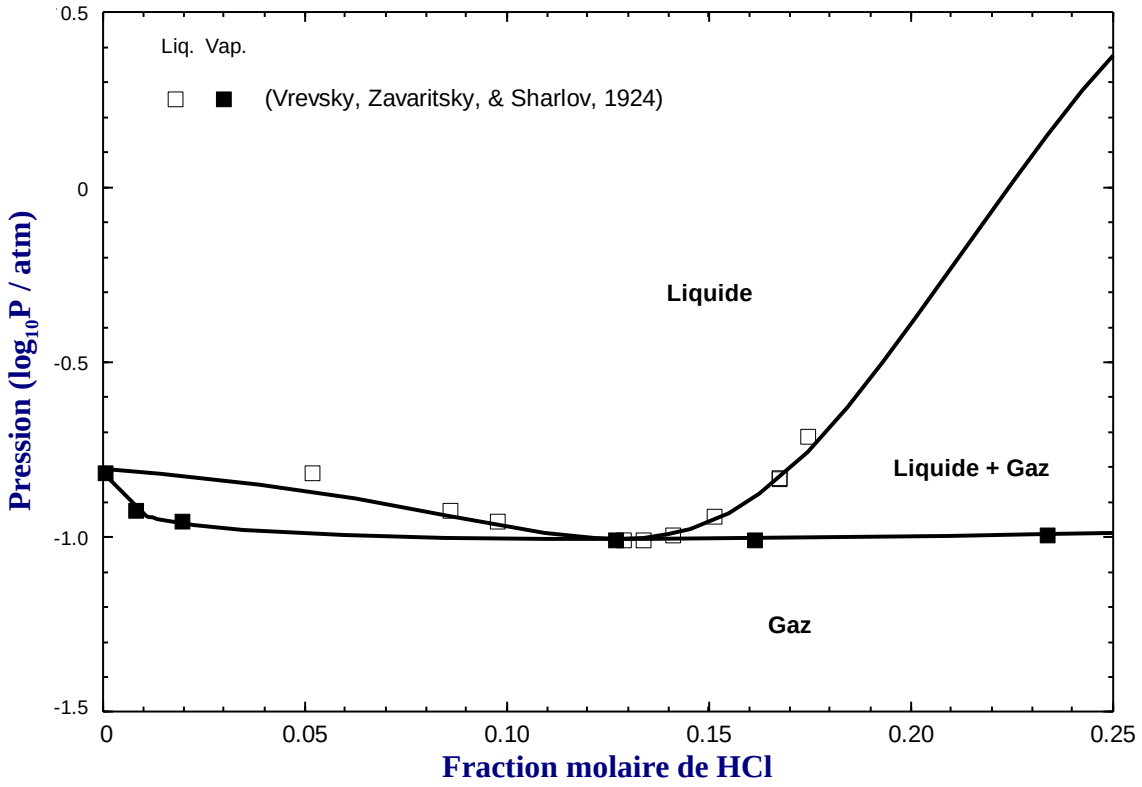

Figure 5.16 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 55°C

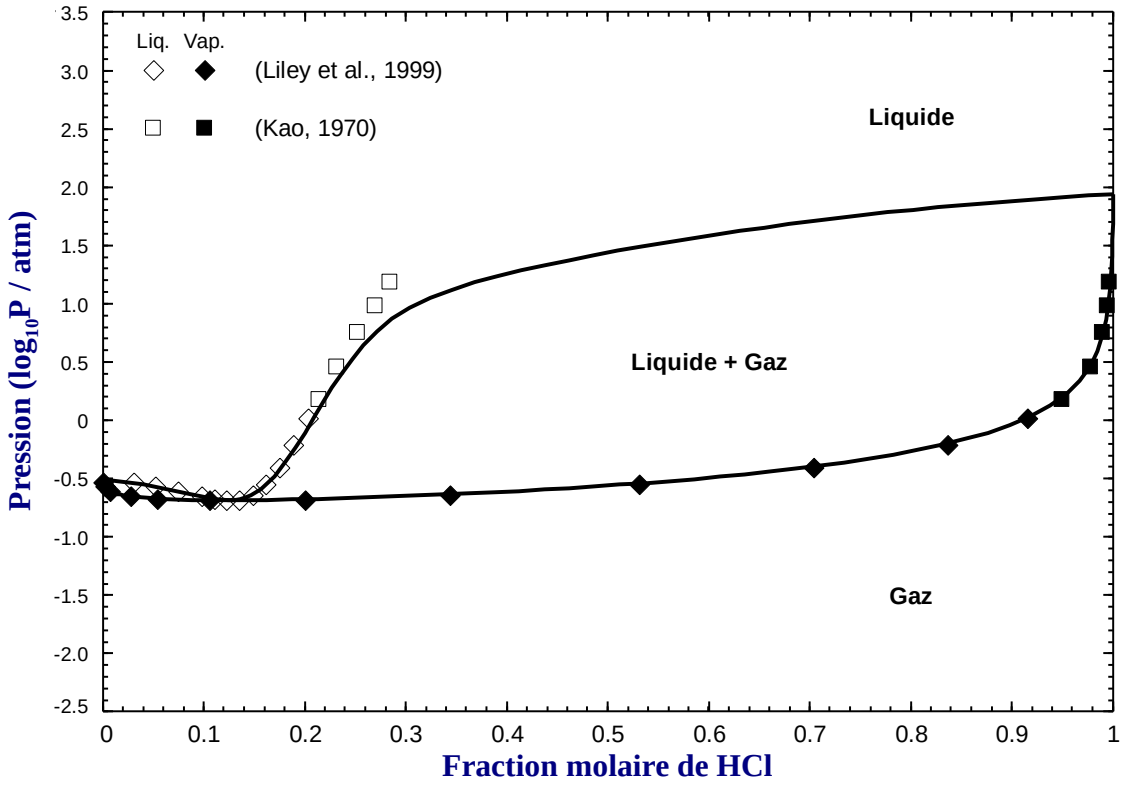

Figure 5.17 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 70°C

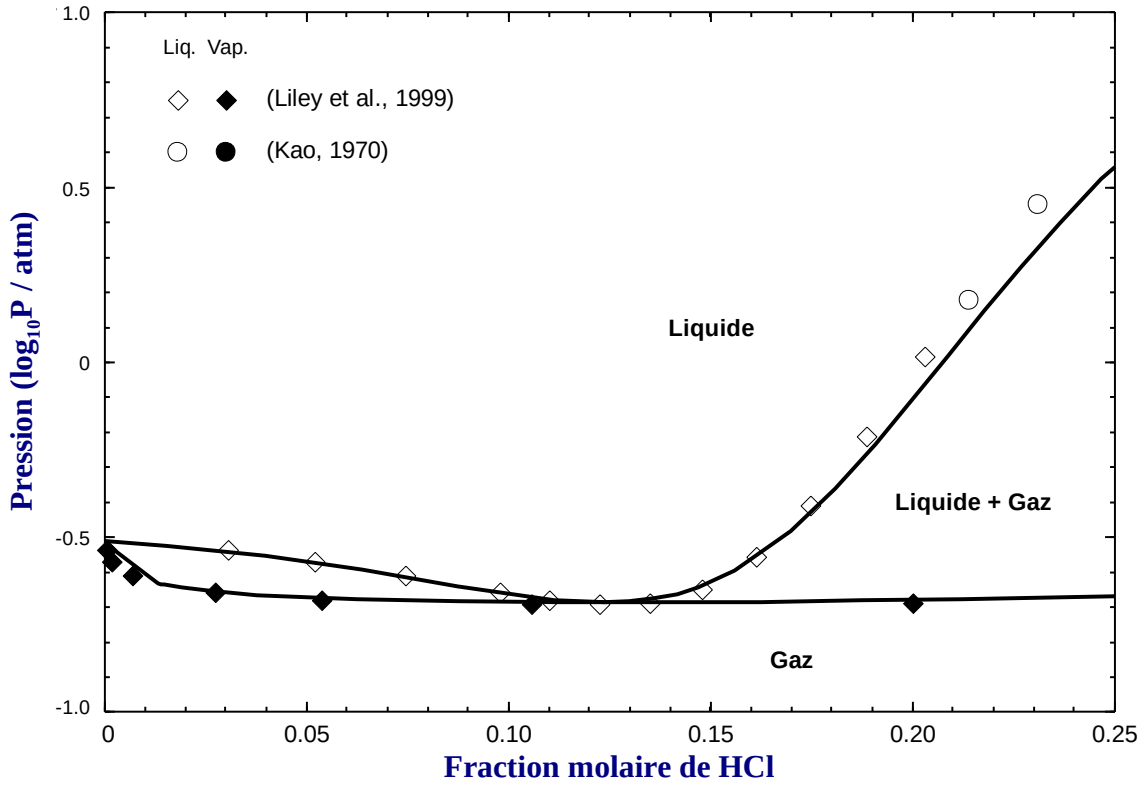

Figure 5.18 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 70°C

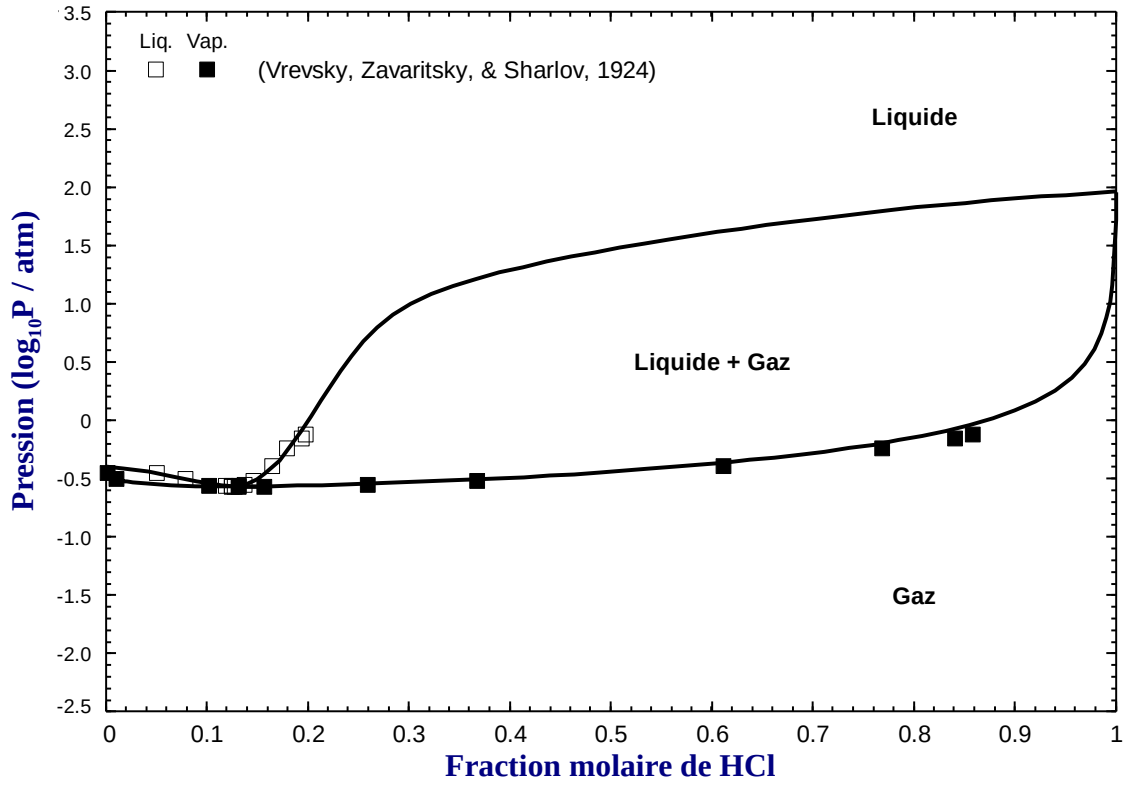

Figure 5.19 : Prédiction du VLE de H_2O – HCl à 76°C

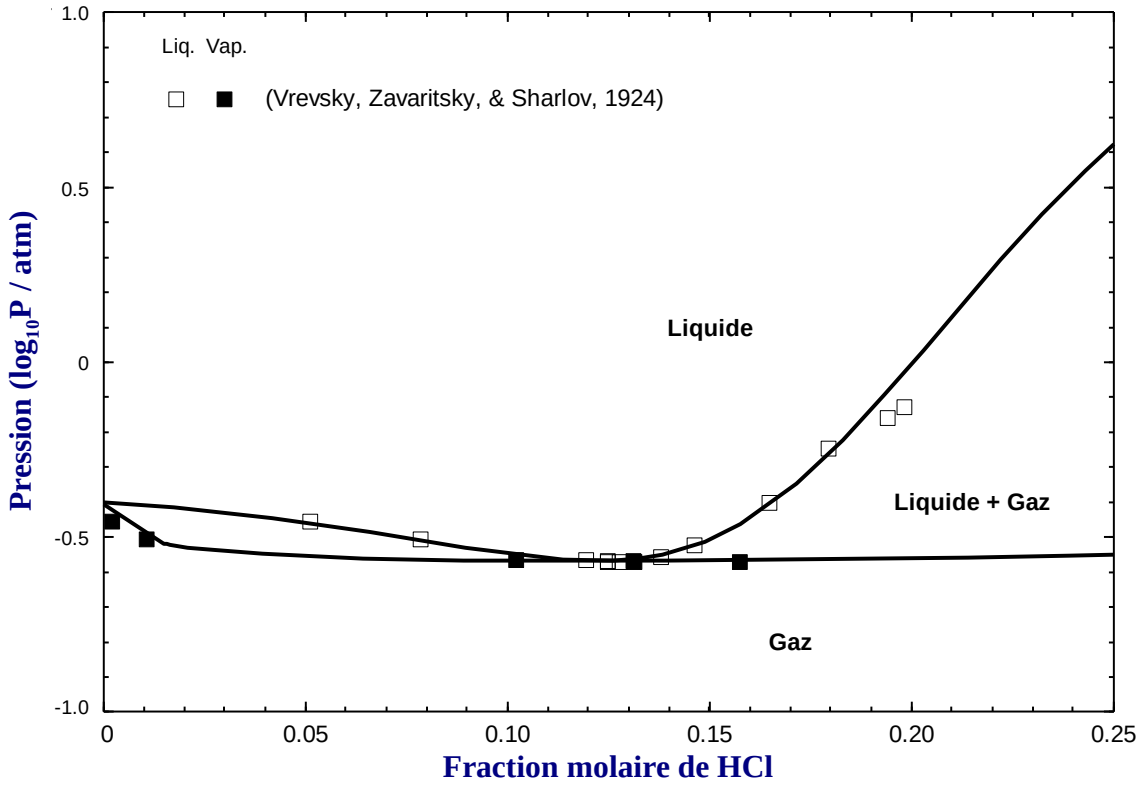

Figure 5.20 : Zoom du VLE prédit de H_2O – HCl à 76°C

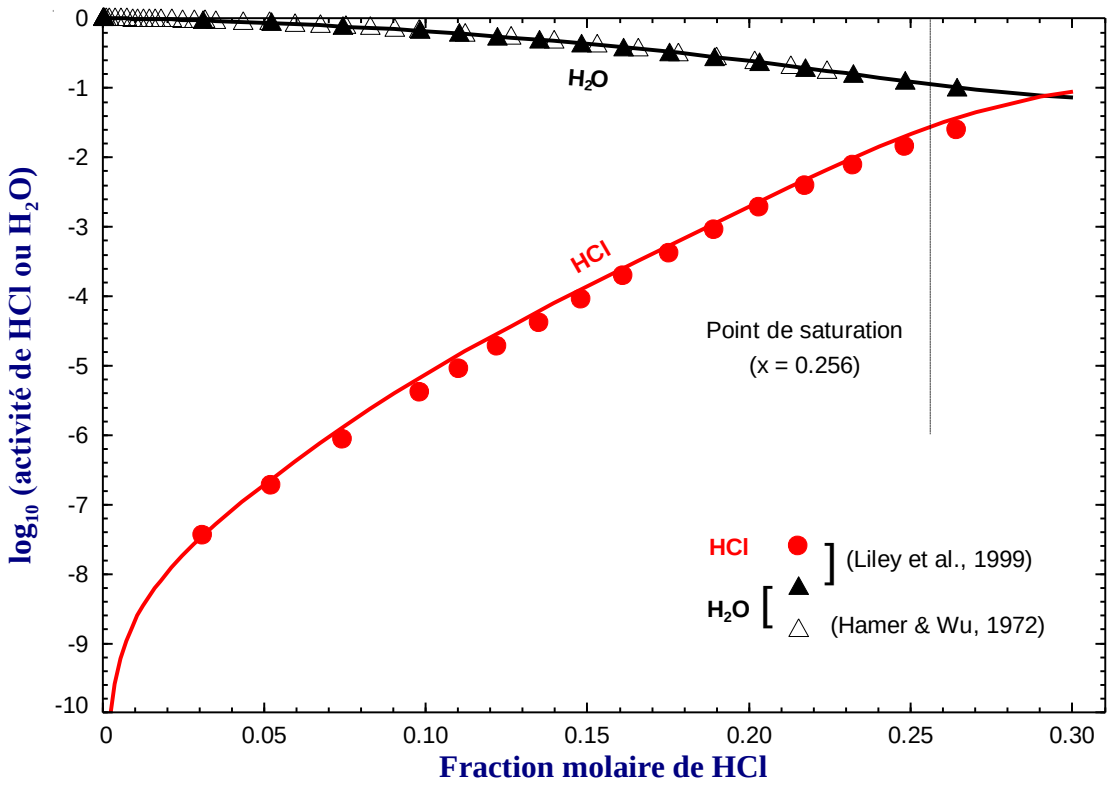

Figure 5.21 : $\log_{10}$(activité de H_2O et HCl) dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C

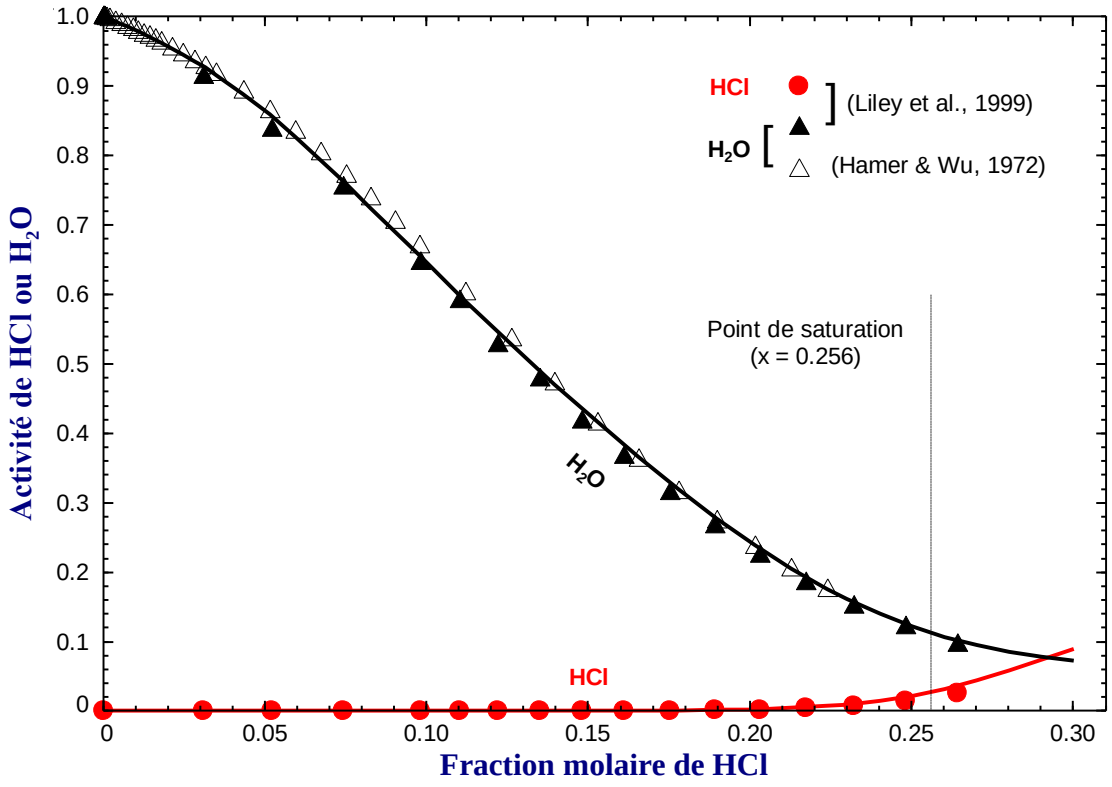

Figure 5.22 : Activité de H_2O et HCl dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C

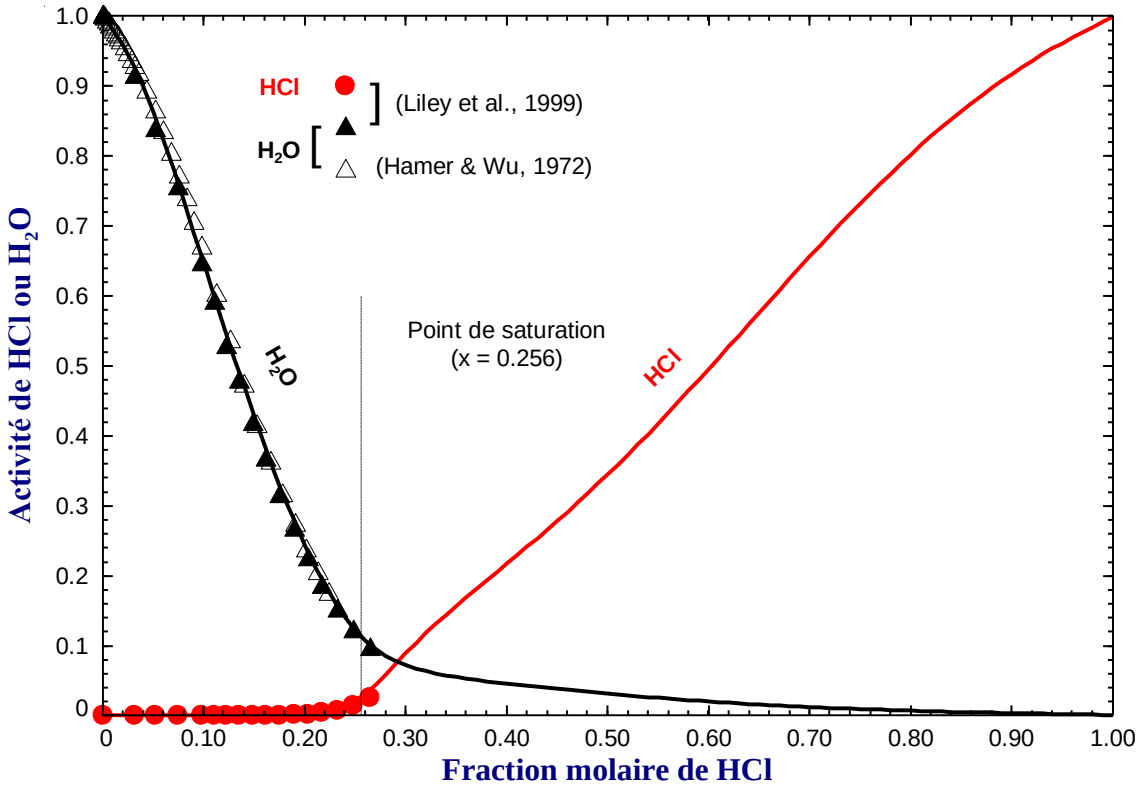

Figure 5.23 : Activité de H_2O et HCl dans le liquide binaire H_2O – HCl à 25°C et à la pression de saturation (P^{sat})

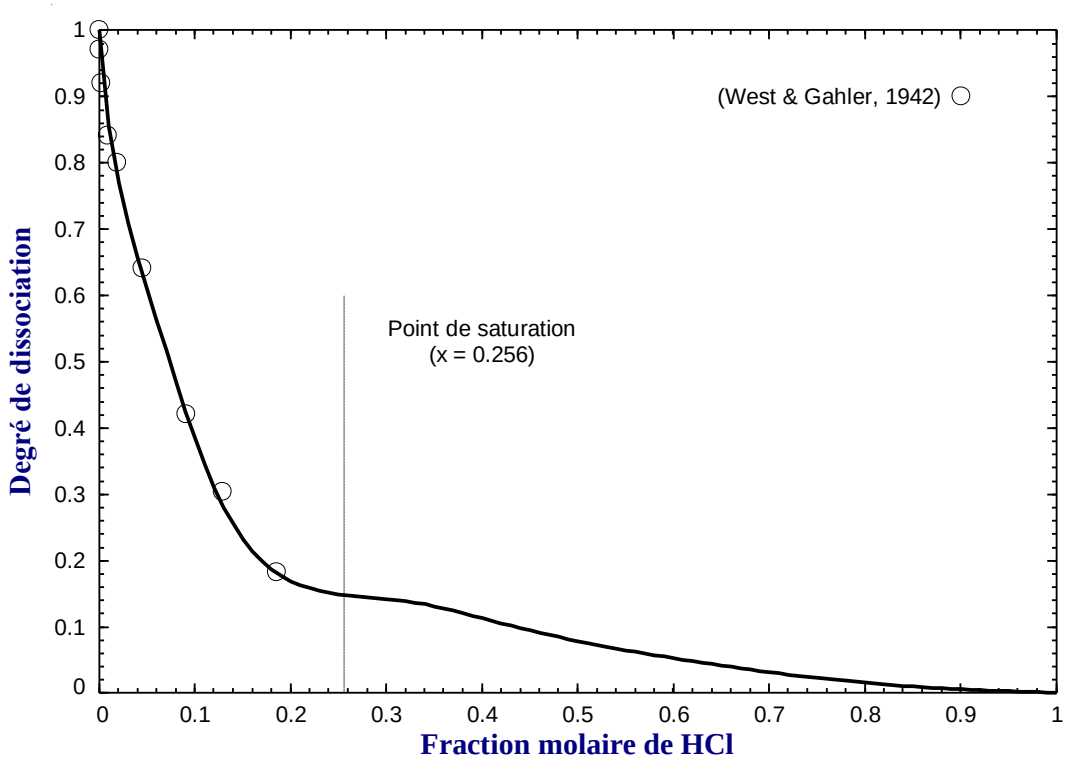

Figure 5.24 : Degré de dissociation de HCl en solution aqueuse à 25°C et à la pression de saturation (P^{sat})

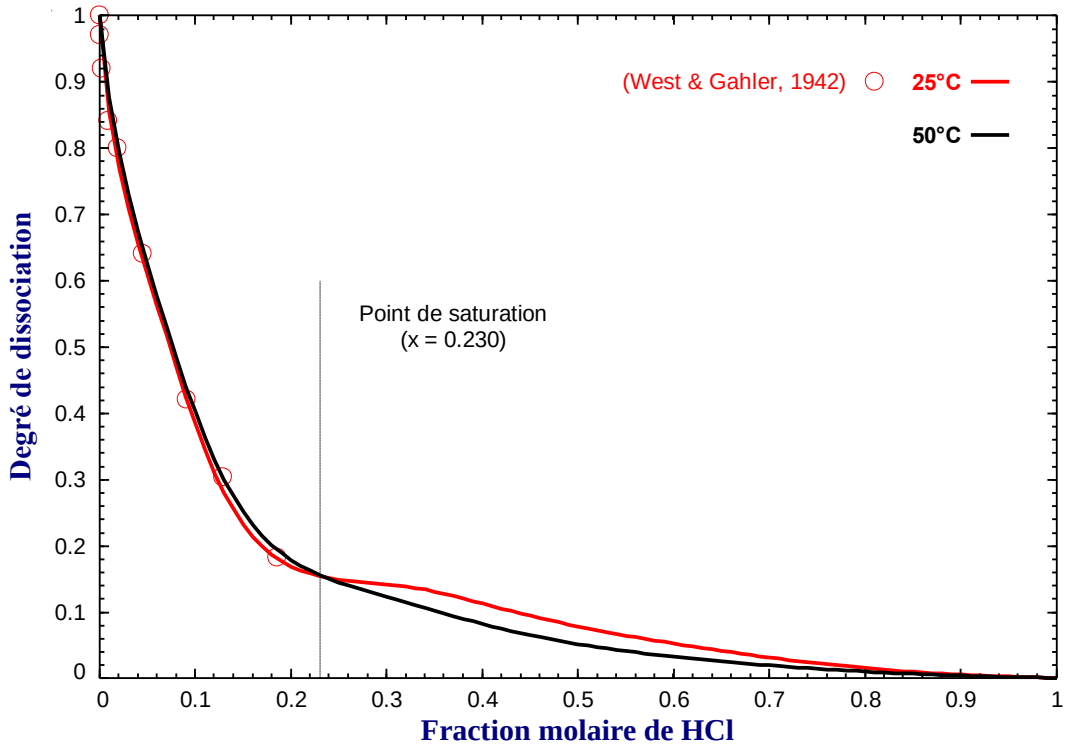

Figure 5.25 : Degré de dissociation de HCl en solution aqueuse à 50°C et à la pression de saturation (P^{sat})

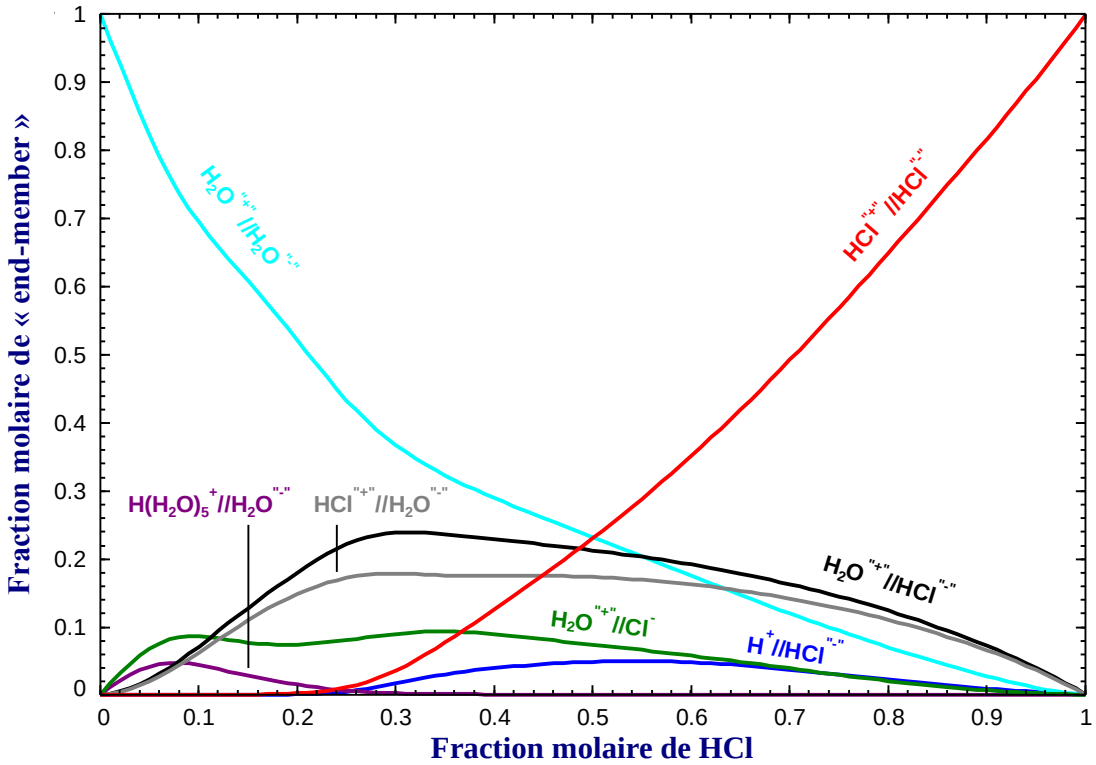

Figure 5.26 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HCl (« $X_{End\text{-}members}$ » > 5% mol.)

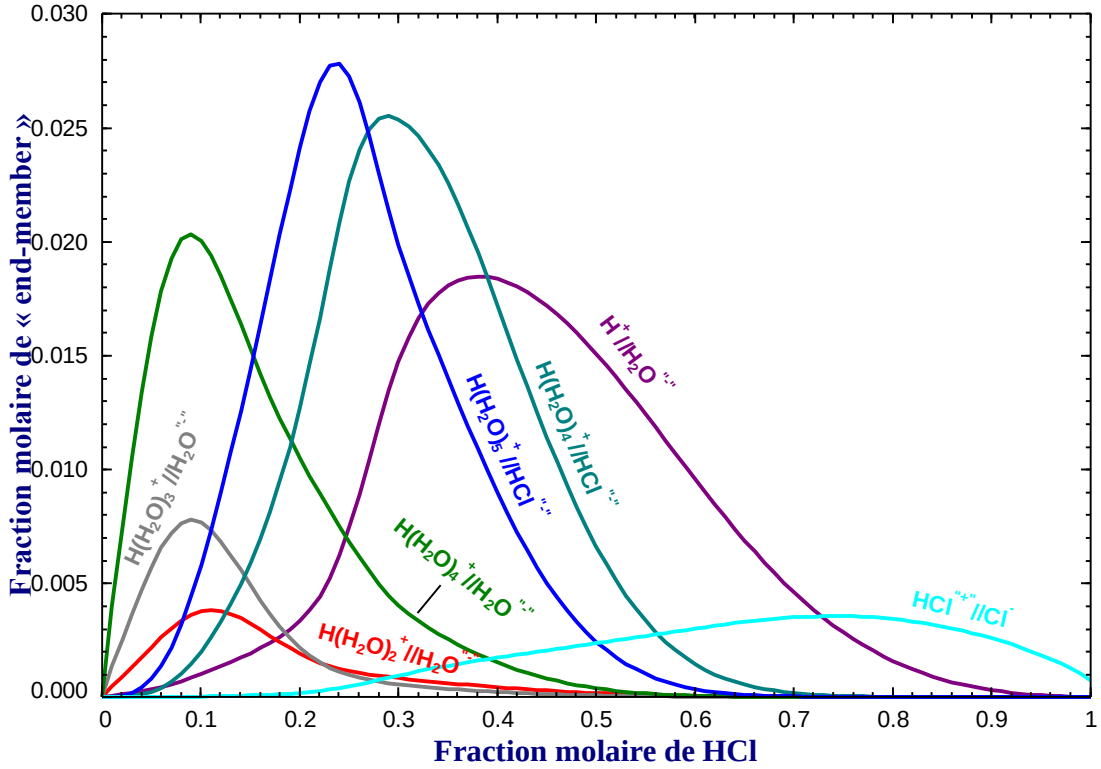

Figure 5.27 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HCl (« $X_{End\text{-}members}$ » > 0.3% mol.)

5.3 Système binaire H_2O – HNO_3

La solution liquide binaire H_2O – HNO_3 a un azéotrope variant entre 35 et 40% molaire de HNO_3 dépendamment de la température, avec une valeur de 37,5% molaire à 1 atm. Étant donné que cet azéotrope est situé dans une région où la concentration acide est relativement élevée, il a été nécessaire d'ajuster l'équilibre entre les cations hydratés afin de pouvoir reproduire correctement l'azéotrope. Ces résultats sont indiqués par la distribution à 25°C des principaux « end-members » en fonction de la composition de la solution liquide binaire H_2O – HNO_3 (voir figures 5.47 et 5.48). Comme il a déjà été mentionné, les données à température fixe (25°C) ont été privilégiées pour faire l'optimisation initiale (voir figures 5.41 et 5.45), et ensuite les données de VLE à 1 atm et les données de dissociation à 50°C ont été reproduites (voir figures 5.28 et 5.46) par ajout d'une dépendance en température dans les termes et paramètres optimisés. Les figures 5.29 à 5.43 sont des prédictions des diagrammes VLE à l'aide du modèle, à différentes températures et pressions.

Sur certaines figures, des points sont représentés en **rouge**. Il s'agit de points qui ont été jugés erronés; très probablement des fautes de typographie dans l'encyclopédie de DECHEMA (voir figures 5.29 et 5.42, données de (Potier, J., 1953) & (Yakimov & Mishin, 1964)). Étant donné qu'il s'agit de données provenant d'articles qui n'ont pas pu être localisés, les points correspondants ont été laissés tels quels.

Plusieurs composés intermédiaires ont été rapportés dans la littérature pour le système binaire H_2O – HNO_3 : $HNO_3 \cdot 3H_2O$ [1, 2, 4], $HNO_3 \cdot 2H_2O$ [4], $HNO_3 \cdot H_2O$ [1, 2, 4], & $4HNO_3 \cdot H_2O$ [3, 4]. Le composé le plus stable est $HNO_3 \cdot 3H_2O$, dont la température de fusion est voisine de -18°C [1, 2, 4].[1] Ces composés solides n'ont pas été pris en compte dans ce travail, car la gamme des très basses températures n'est pas importante pour la production de fertilisants.

---

[1] [1] (Küster & Kremann, 1904), [2] (Forsythe & Giauque, 1942), [3] (Potier, J. & Potier, 1956), [4] (Beyer & Hansen, 2002)

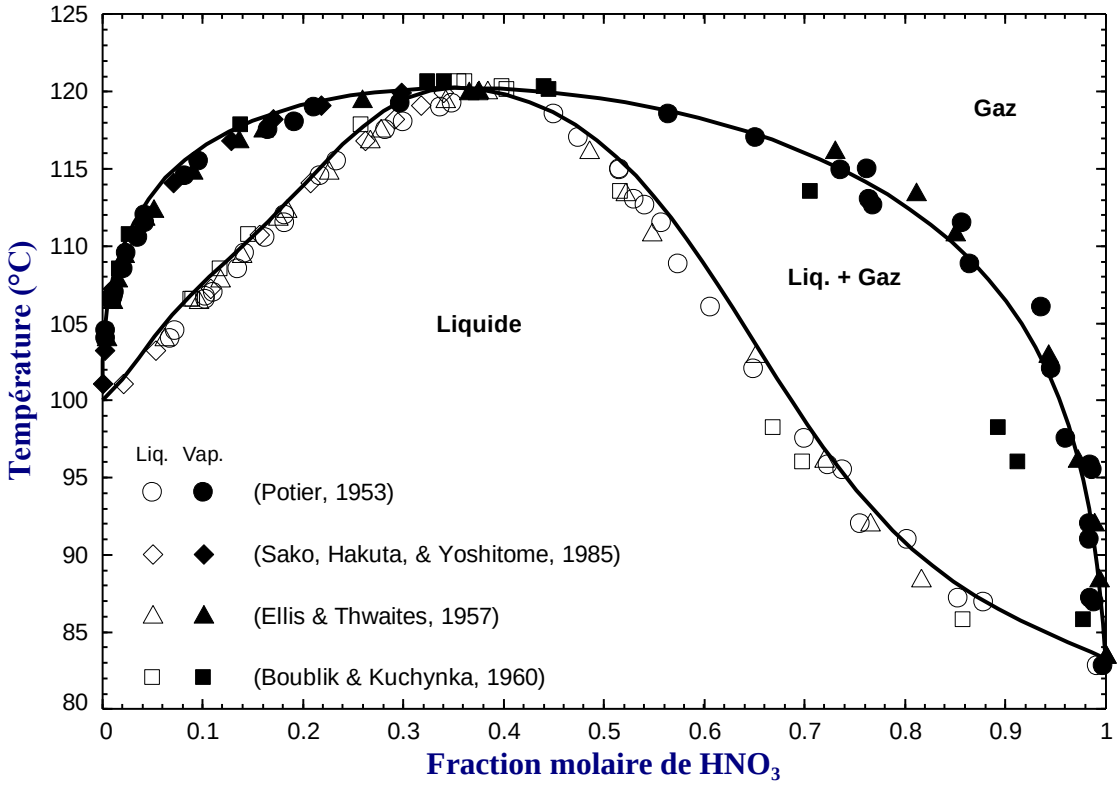

Figure 5.28 : VLE de H_2O – HNO_3 à 1 atm (760 mm Hg)

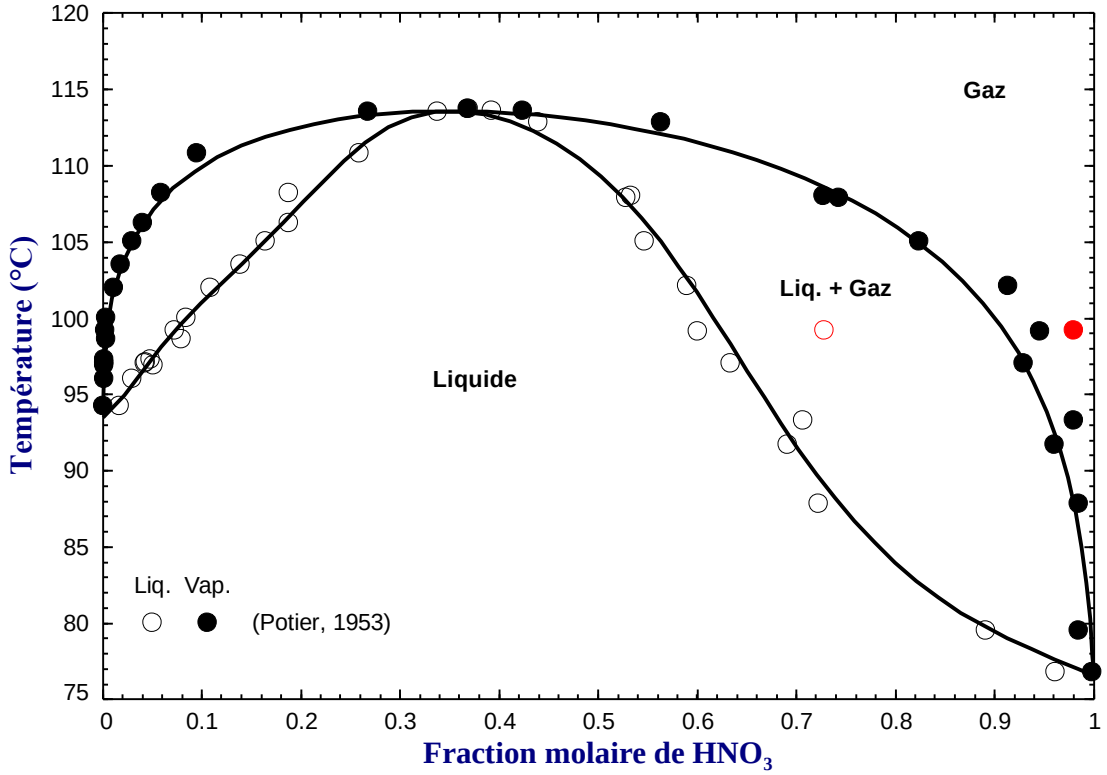

Figure 5.29 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.7895 atm (600 mm Hg)

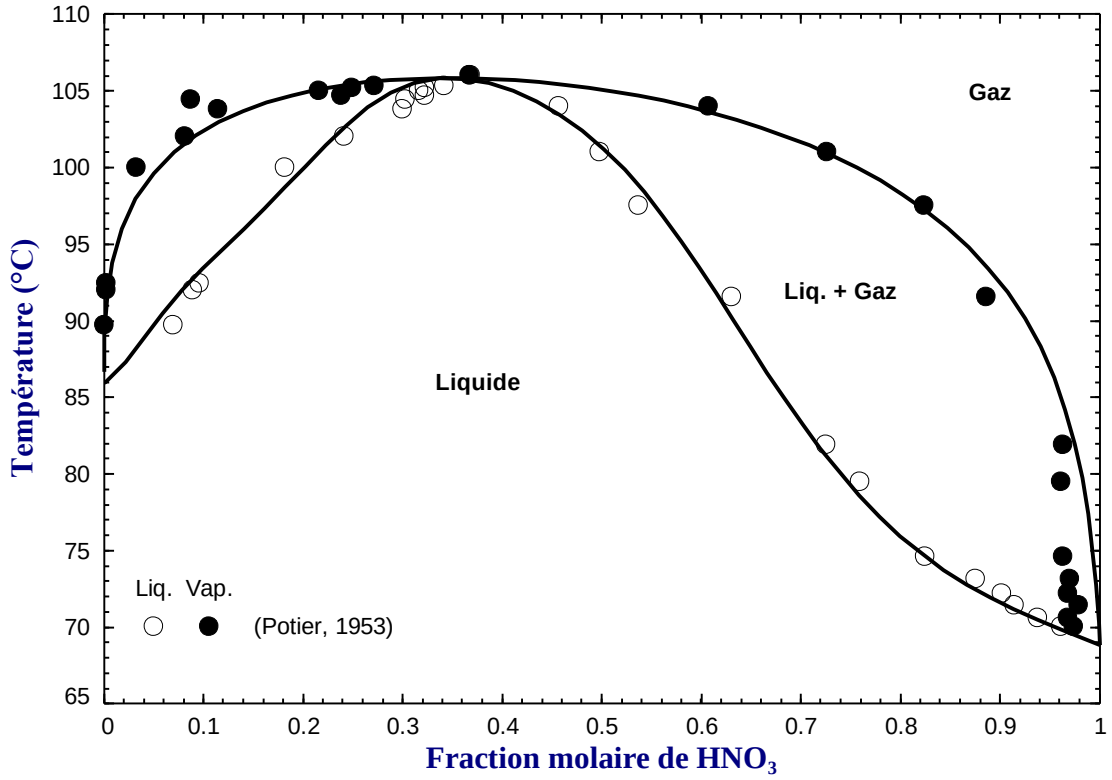

Figure 5.30 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.5921 atm (450 mm Hg)

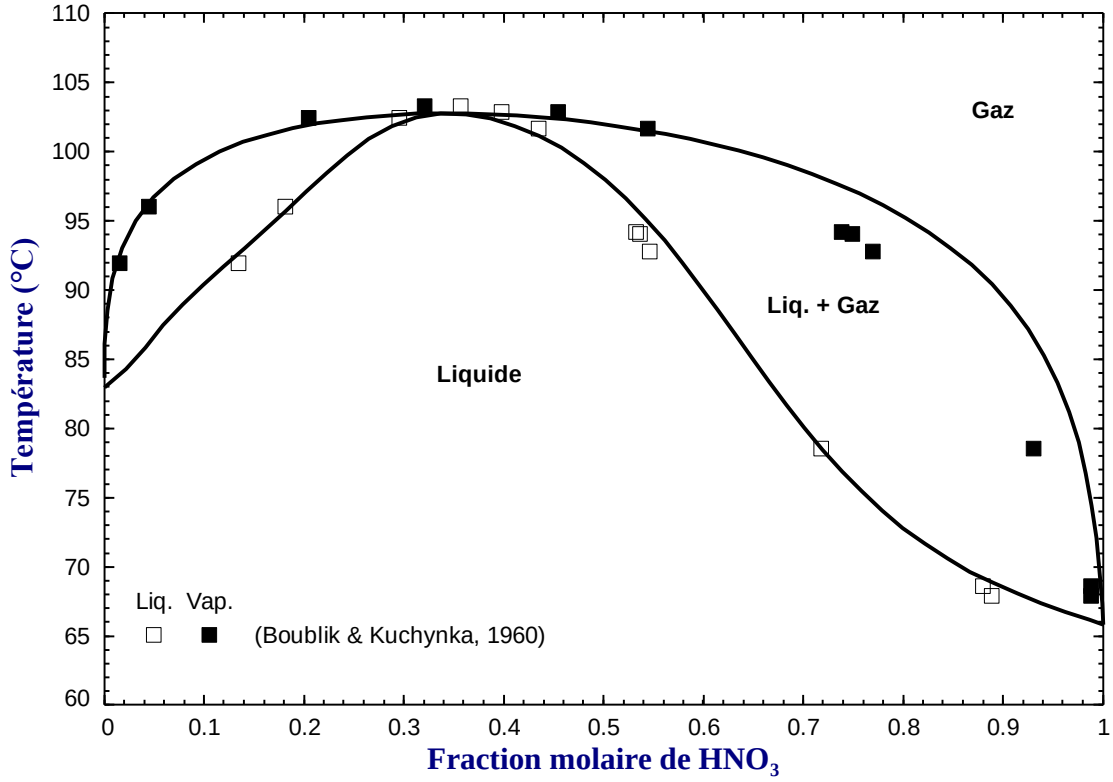

Figure 5.31 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.5263 atm (400 mm Hg)

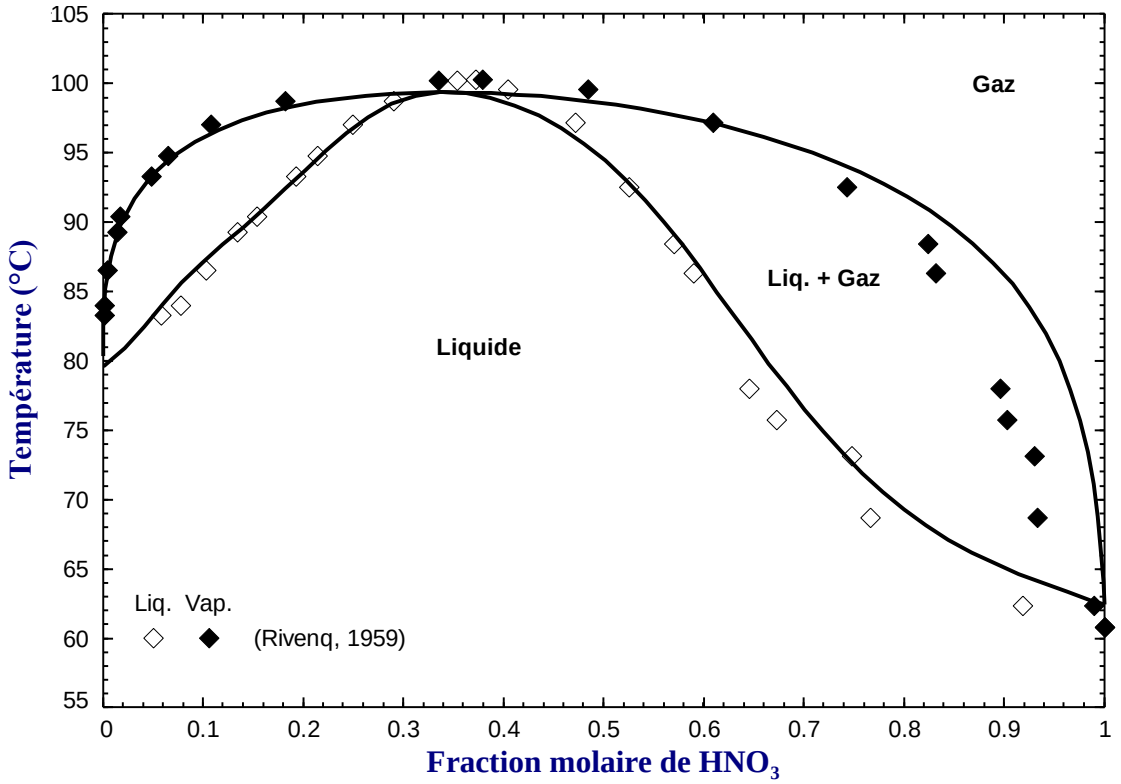

Figure 5.32 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.4605 atm (350 mm Hg)

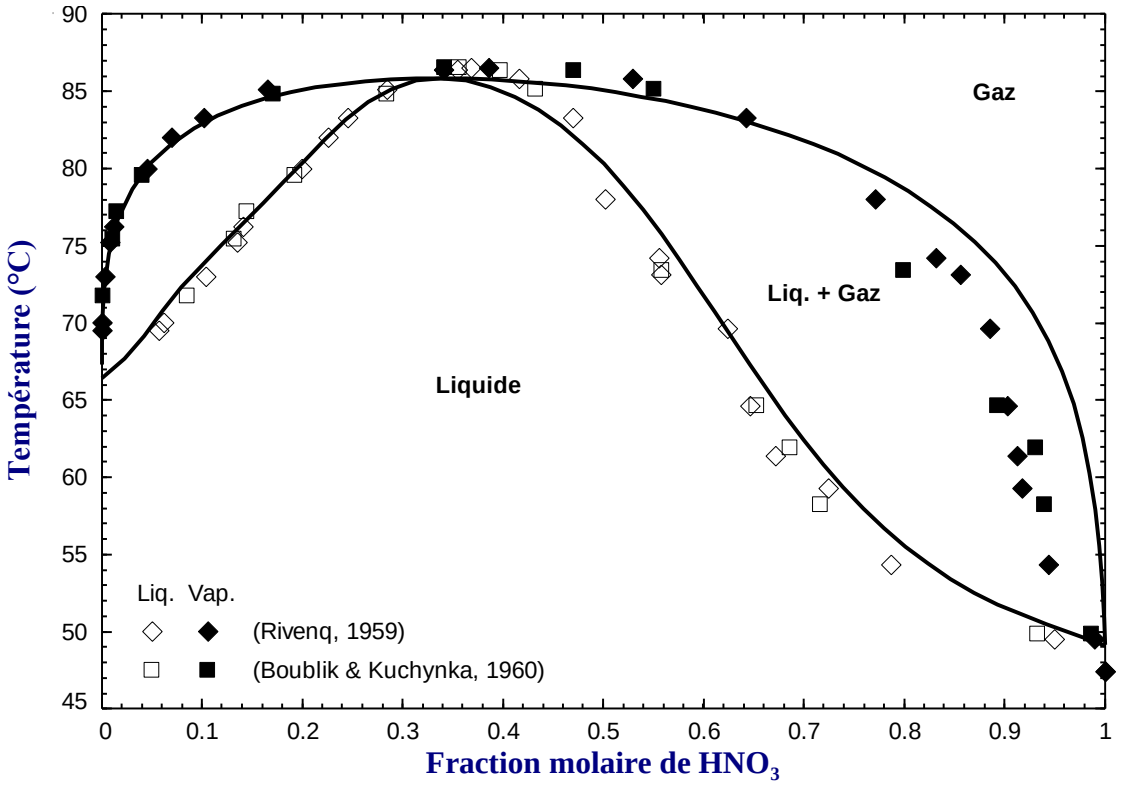

Figure 5.33 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.2632 atm (200 mm Hg)

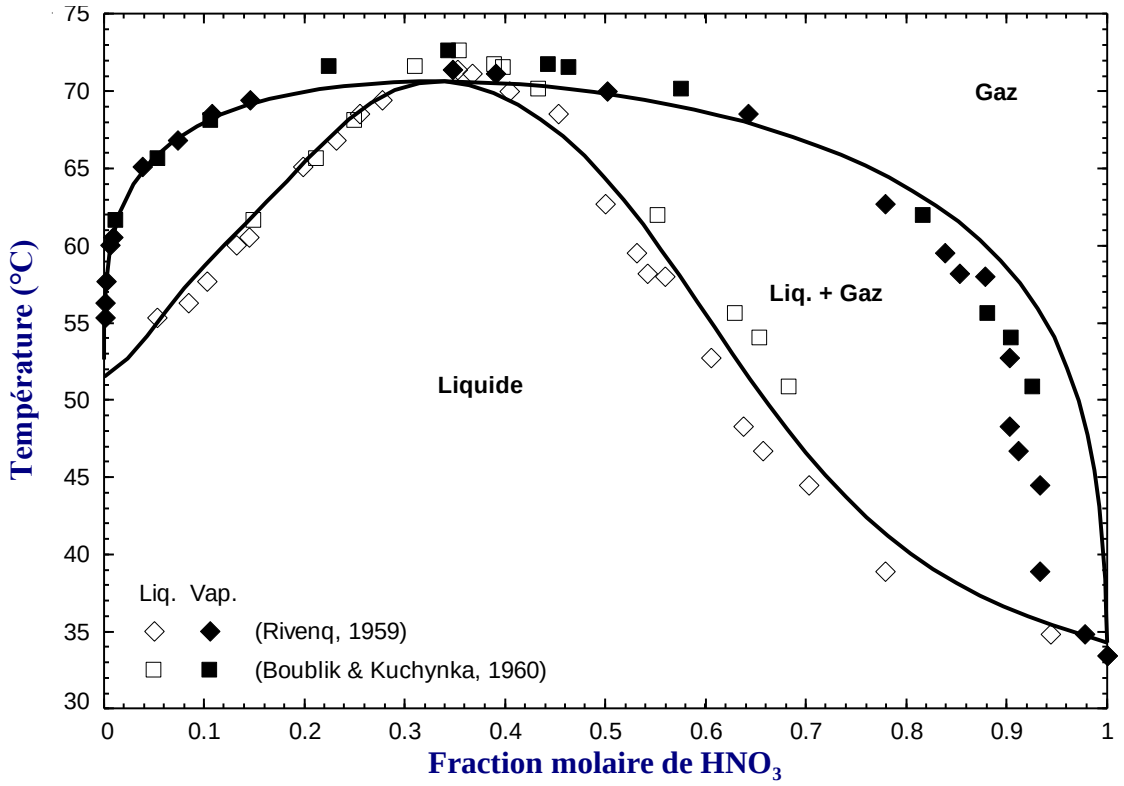

Figure 5.34 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.1316 atm (100 mm Hg)

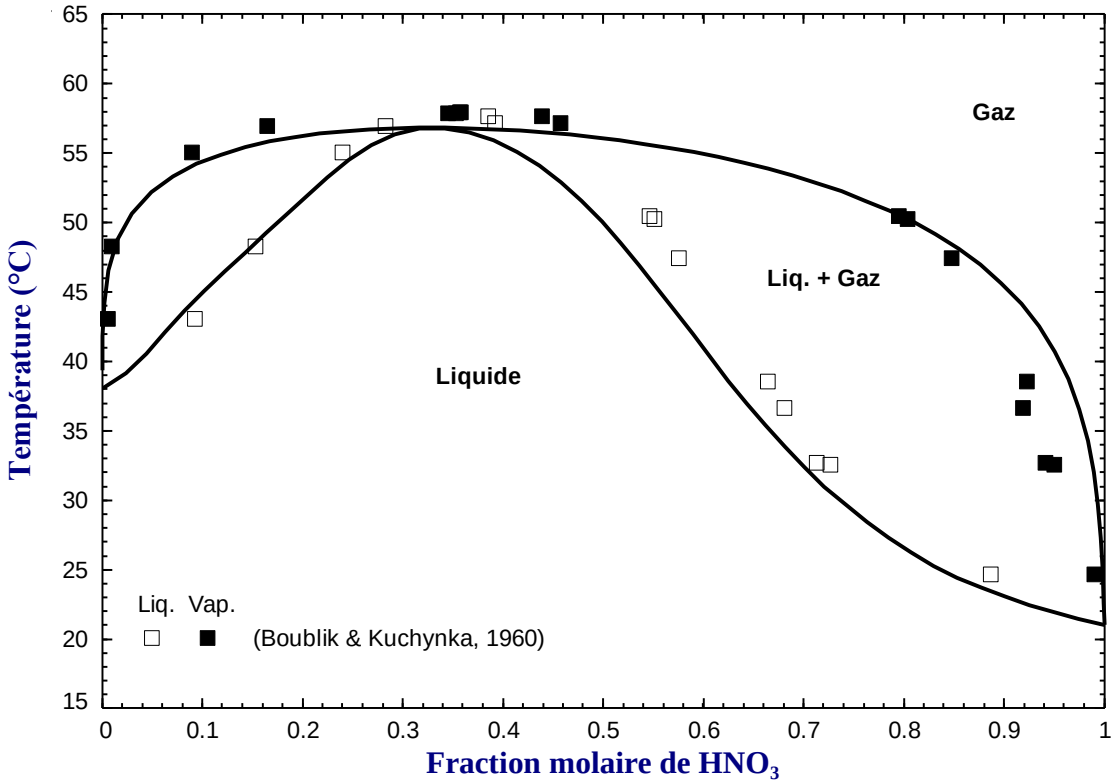

Figure 5.35 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0.06579 atm (50 mm Hg)

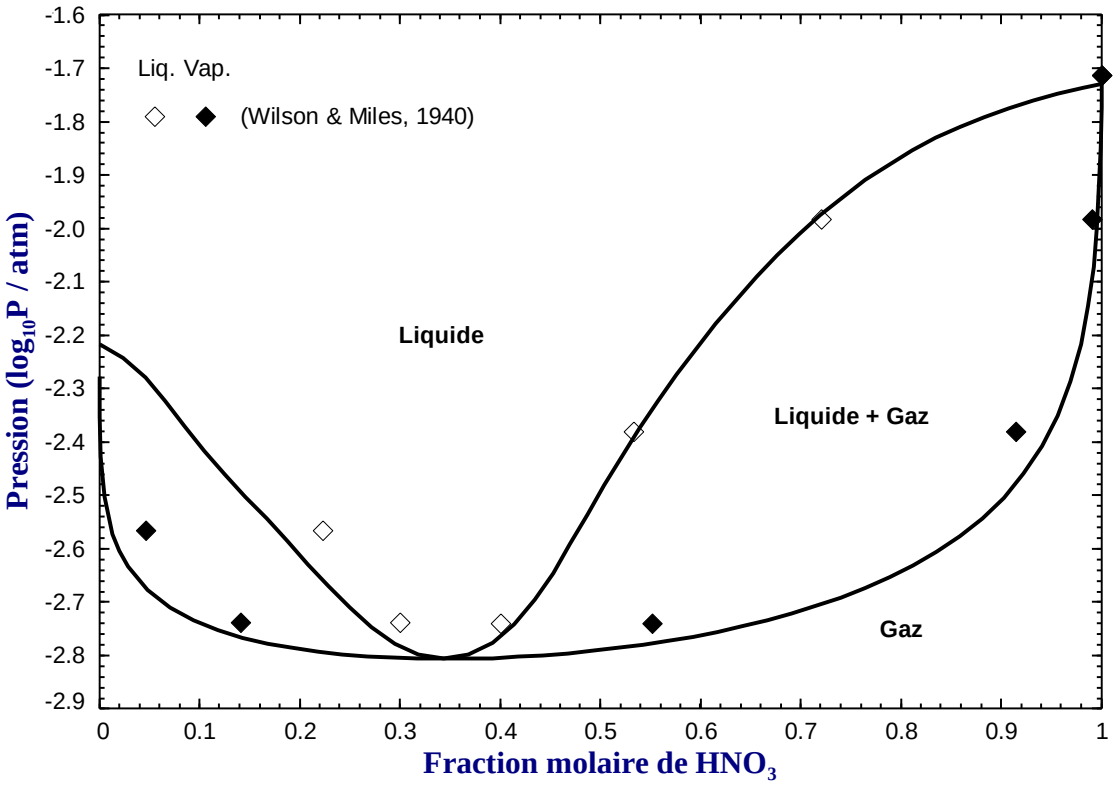

Figure 5.36 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 0°C

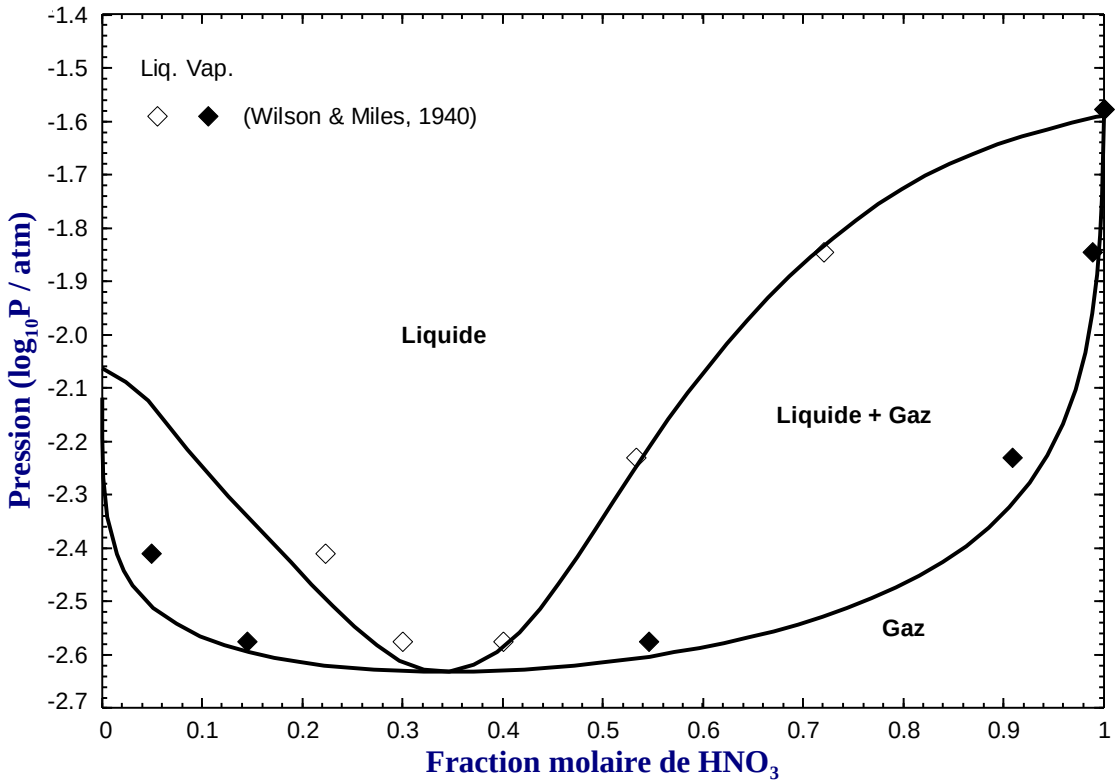

Figure 5.37 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 5°C

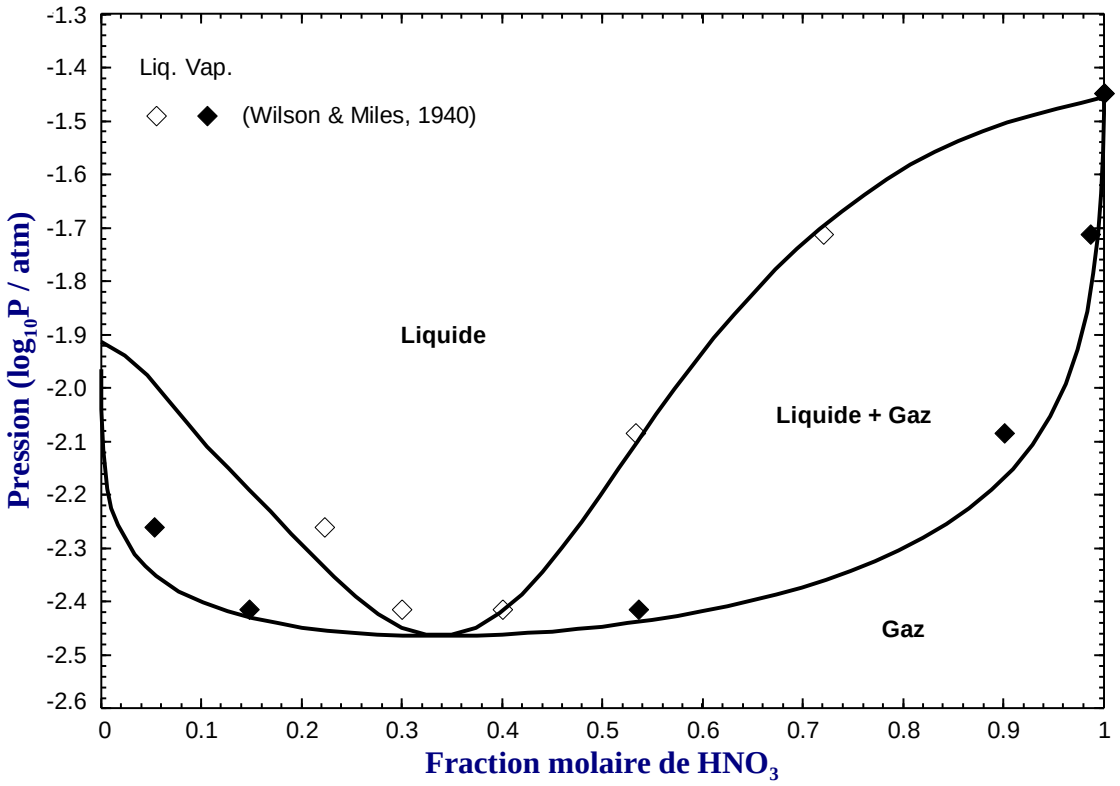

Figure 5.38 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 10°C

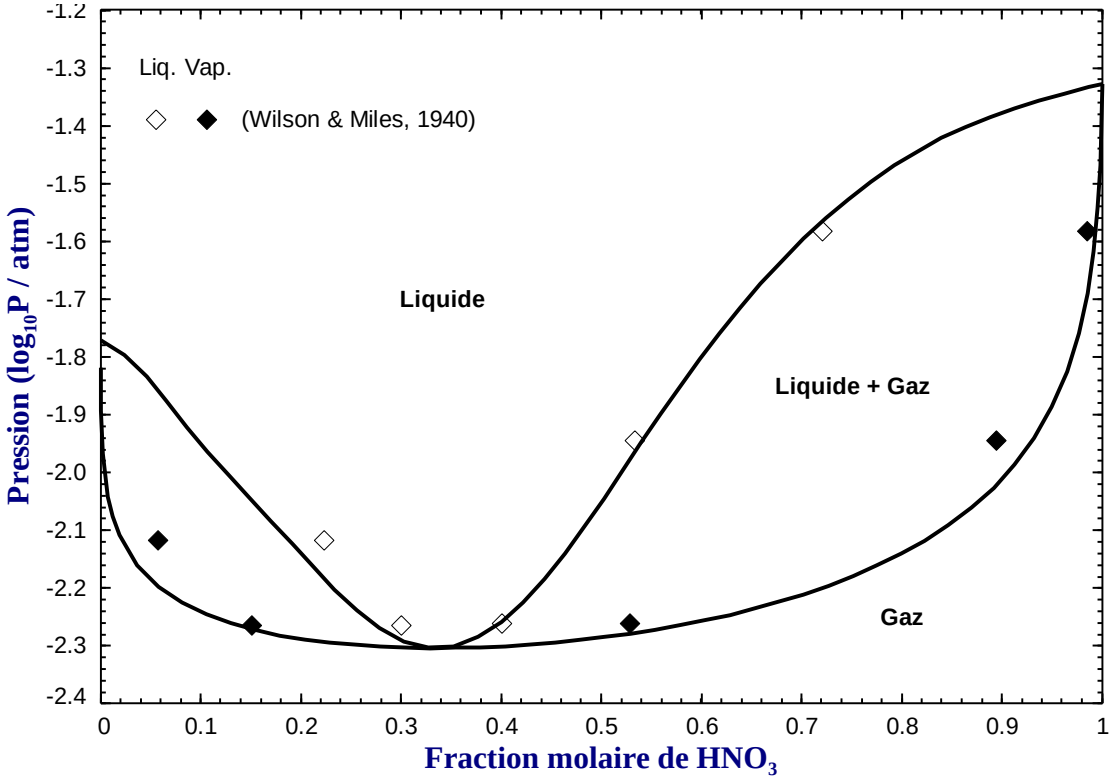

Figure 5.39 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 15°C

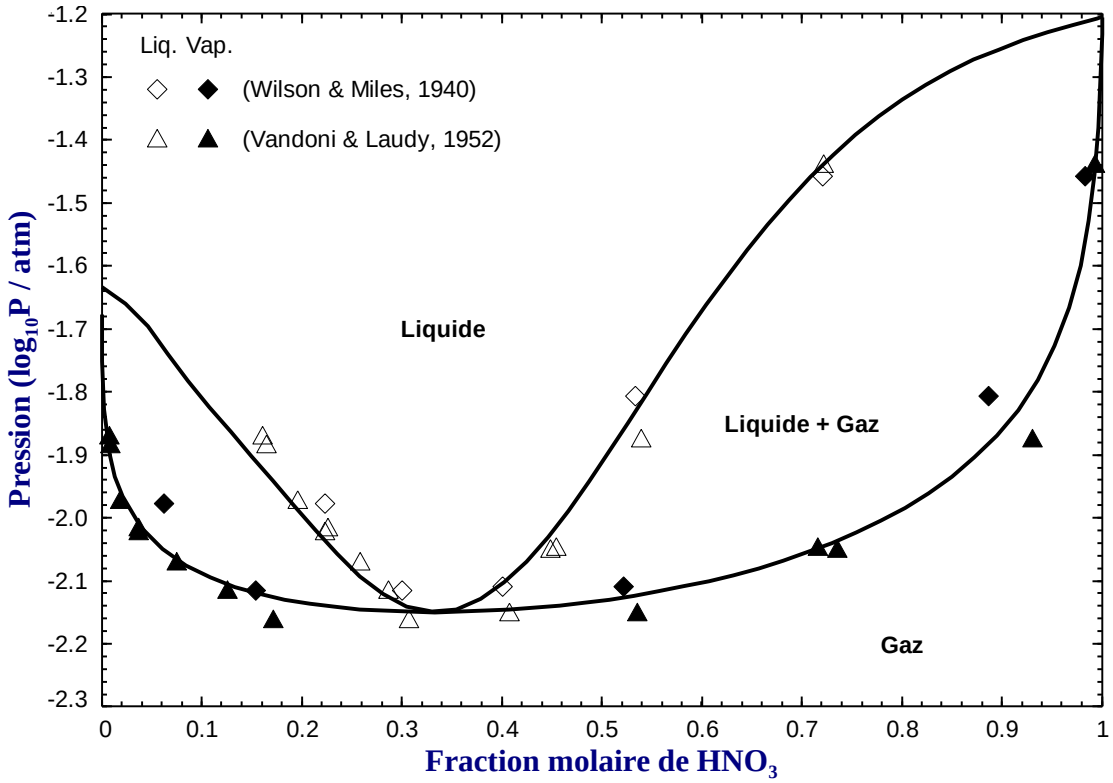

Figure 5.40 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 20°C

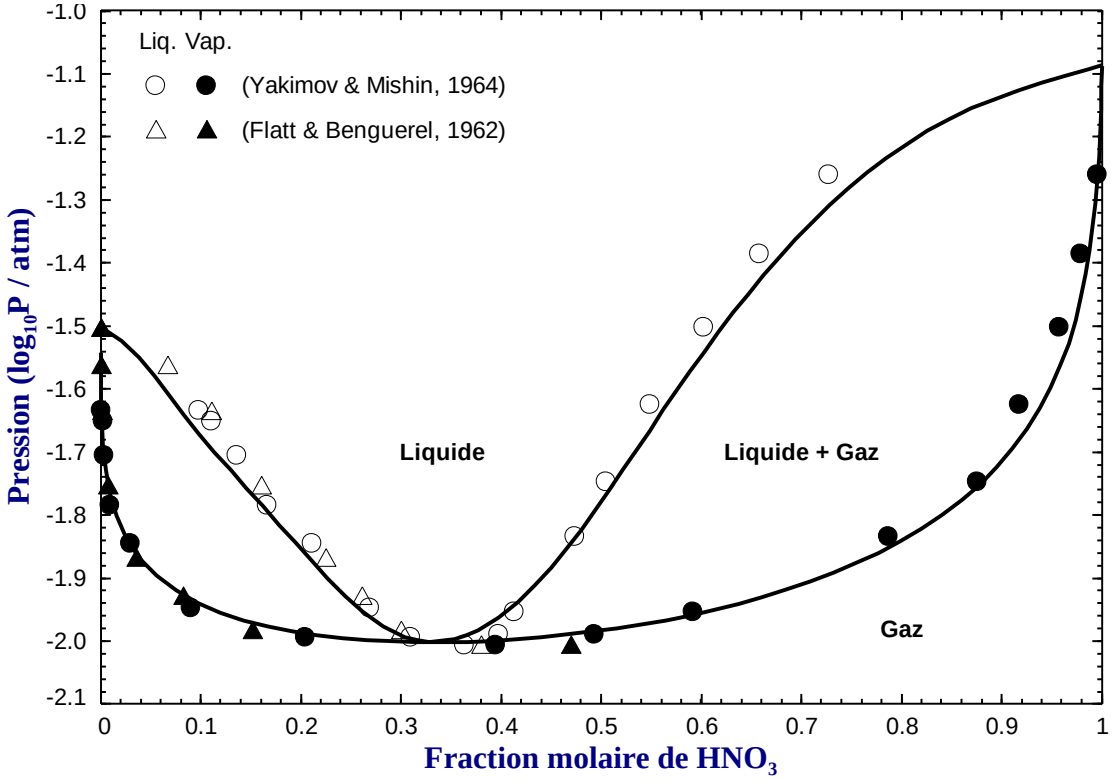

Figure 5.41 : VLE de H_2O – HNO_3 à 25°C

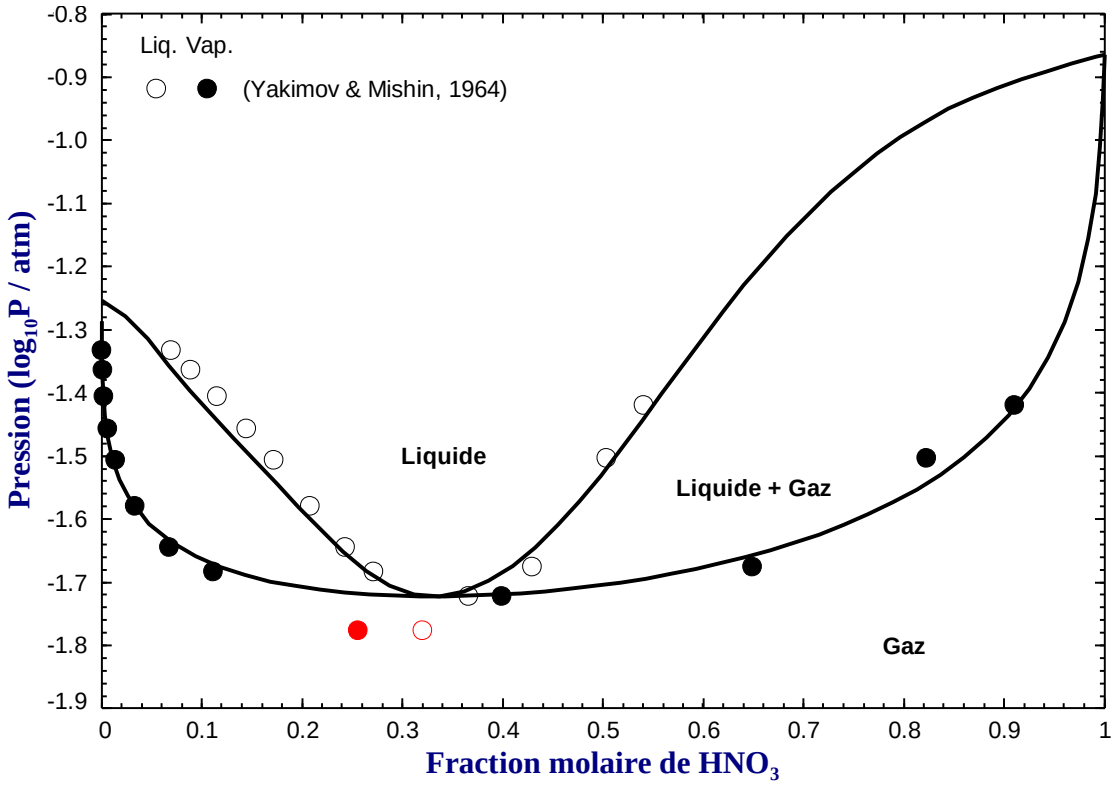

Figure 5.42 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 35°C

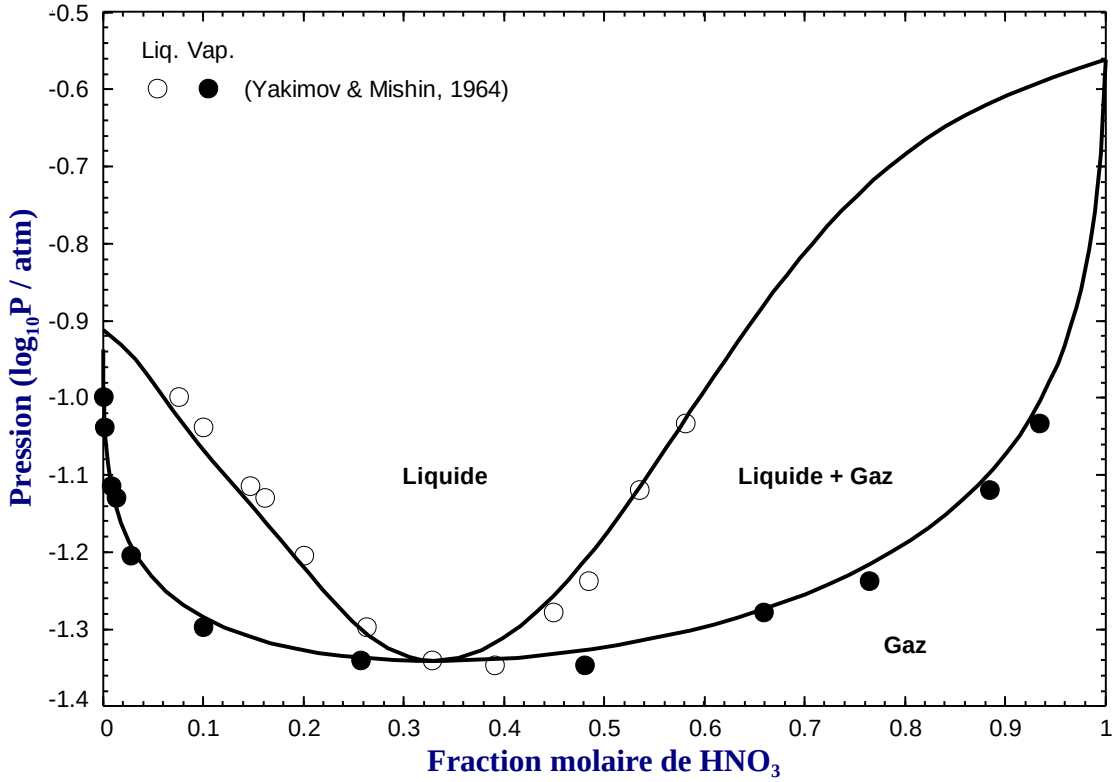

Figure 5.43 : Prédiction du VLE de H_2O – HNO_3 à 50°C

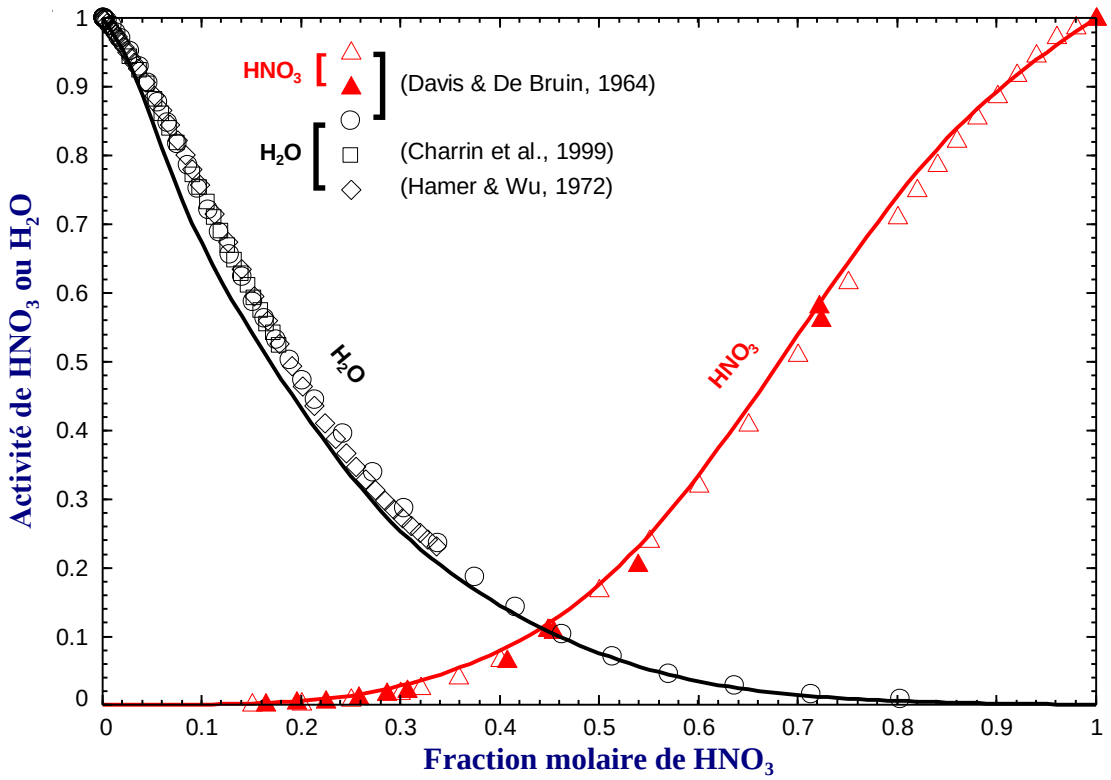

Figure 5.44 : Activité de H_2O et HNO_3 dans le liquide binaire H_2O – HNO_3 à 25°C

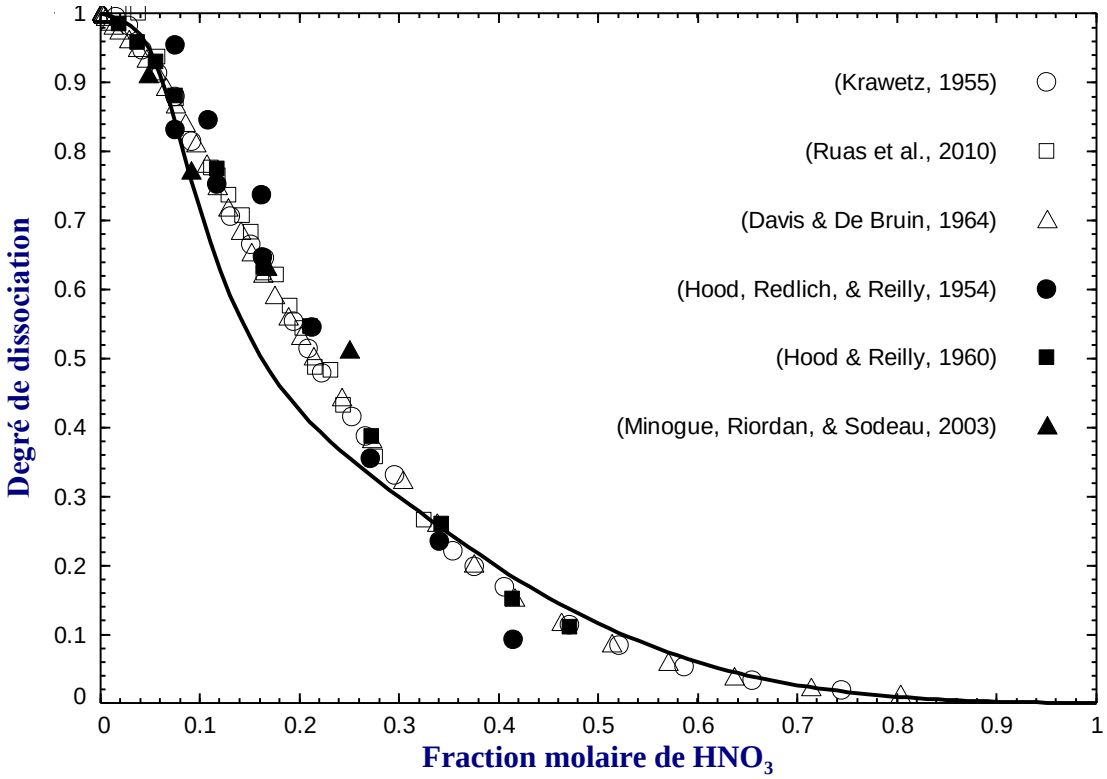

Figure 5.45 : Degré de dissociation de HNO_3 en solution aqueuse à 25°C

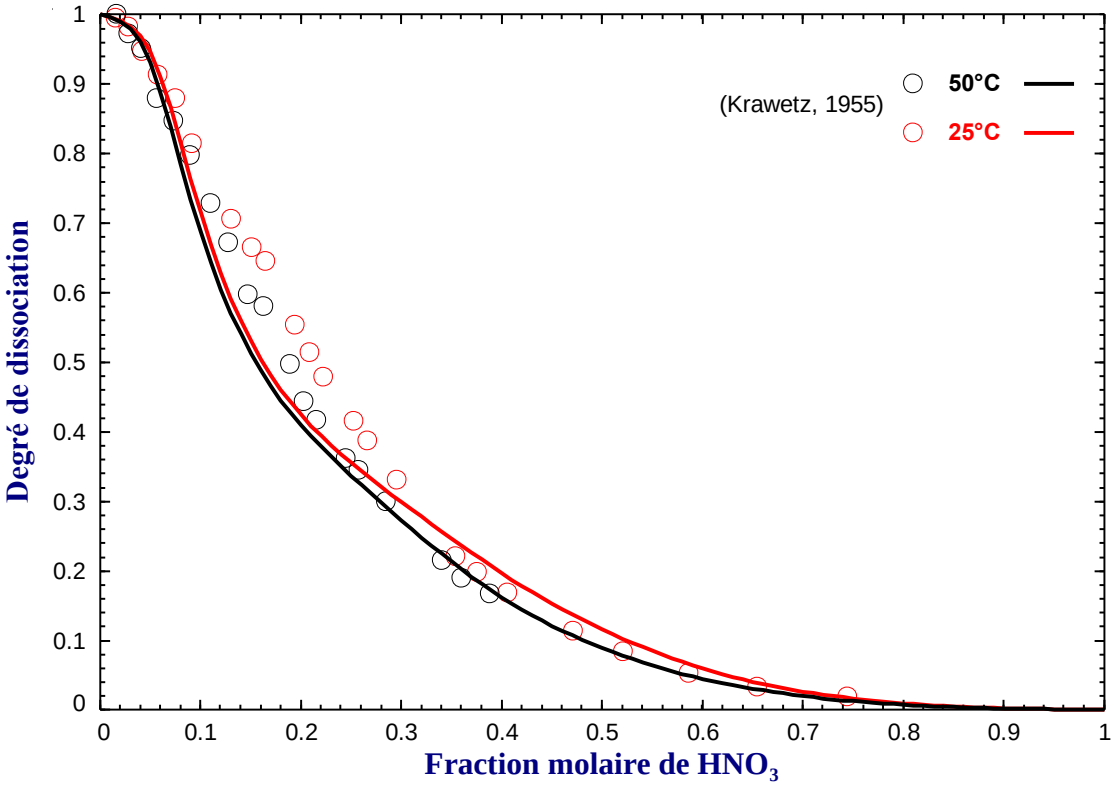

Figure 5.46 : Degré de dissociation de HNO_3 en solution aqueuse à 50°C

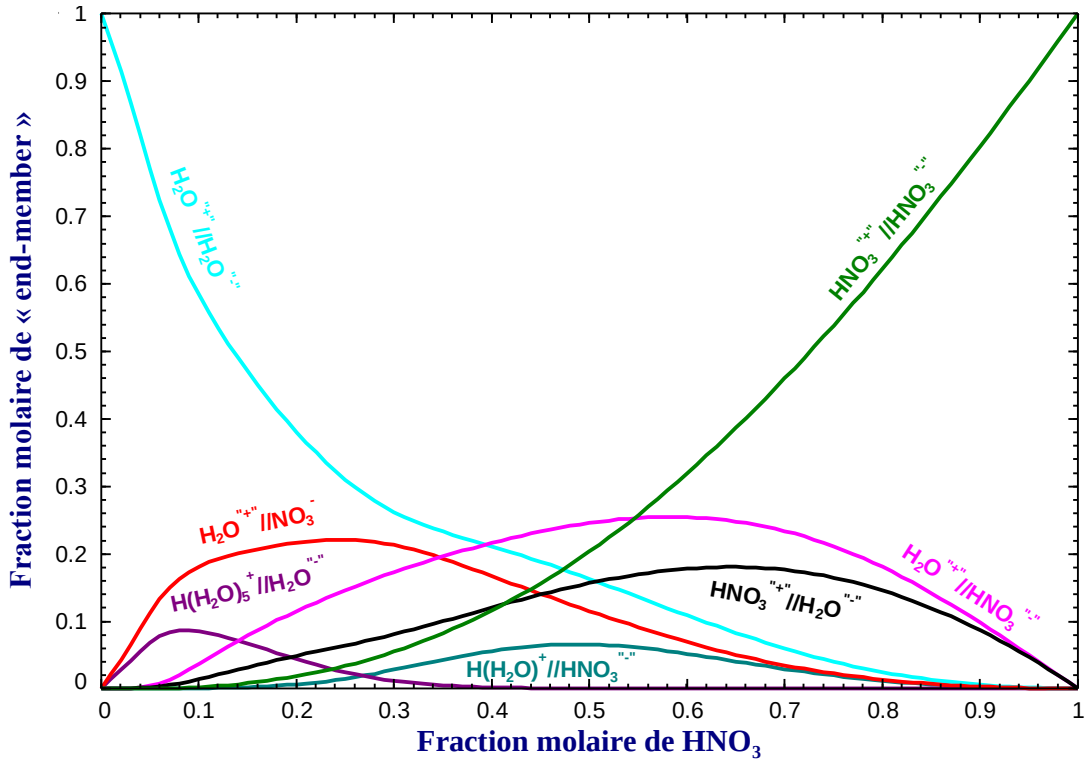

Figure 5.47 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HNO_3 (« $X_{End\text{-}members}$ » > 5% mol.)

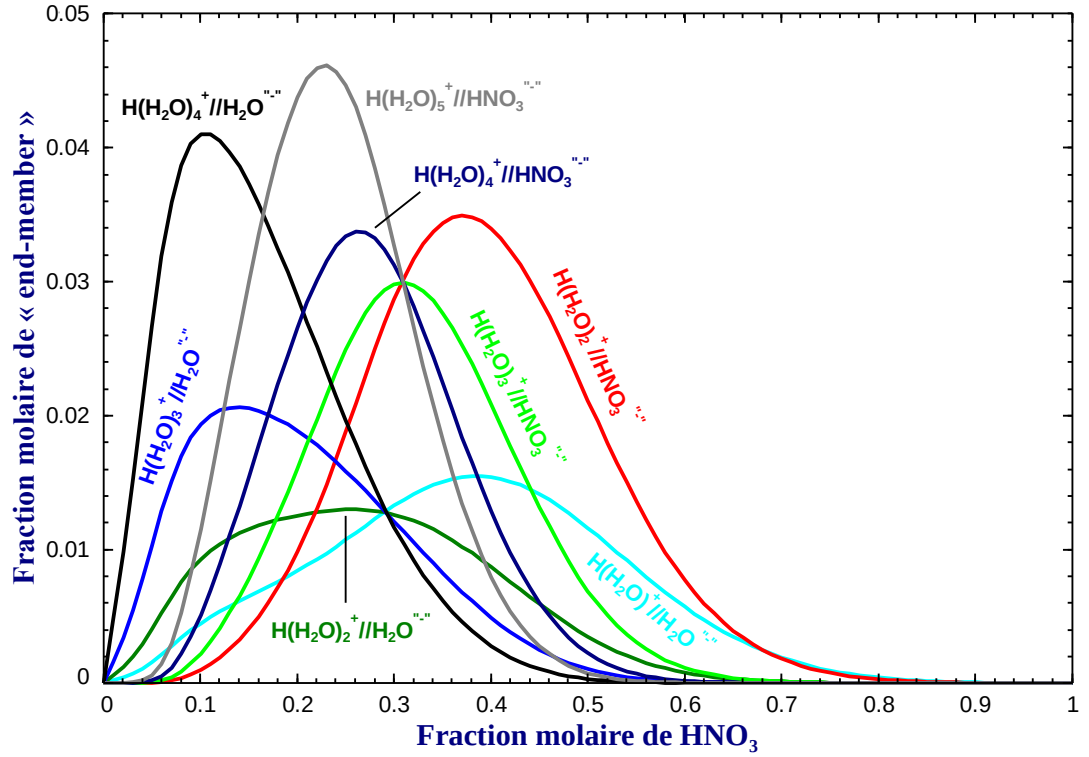

Figure 5.48 : Bilan molaire à 25°C et P^{sat} pour le liquide binaire H_2O – HNO_3 (« $X_{End\text{-}members}$ » > 0.3% mol.)

5.4 Discussion

Une étude exhaustive de la littérature a permis d'accumuler une quantité appréciable de données d'équilibre liquide-vapeur (VLE) à plusieurs températures et pressions fixes, ainsi que de degré de dissociation à température fixe. En comparant les données rassemblées aux calculs ajustés et prédictifs pour les solutions binaires eau – chlorure d'hydrogène et eau – acide nitrique, le modèle thermodynamique développé donne des résultats satisfaisants pour l'ensemble des données, à quelques exceptions près.

L'allure et la précision des courbes de VLE pour le système H_2O – HCl sont jugées acceptables, mais l'ensemble des données provenant de (Kao, 1970) à toute température (10, 30, 50, & 70°C) sont mal reproduites. Les données de (Othmer, 1928) pour le système H_2O – HCl à 750 mm Hg (i.e. 1 bar) ne présentent pas une bonne tendance par rapport aux données à 760 mm Hg de (Sako et al., 1984) et à celles à 140 mm Hg de (Lutugina, Reshetova, & Syrovarova, 1981). Pour la figure 5.4 de VLE à 140 mm Hg, on peut remarquer que les courbes calculées ont une bonne tendance par rapport aux données expérimentales, et que l'azéotrope de la courbe calculée a la bonne composition, mais que la température expérimentale (68,3°C) est sous-estimée de 1°C. Étant donné que la dépendance en température et en pression est satisfaisante pour le reste des données, l'erreur semble plutôt provenir des données elles-mêmes dans ce cas précis.

Le taux de dissociation calculé pour H_2O – HNO_3 à 25°C (Figure 5.45) sous-estime fortement les données expérimentales au voisinage d'une composition de 15% molaire de HNO_3. À cette composition, l'écart maximal entre la courbe calculée et les valeurs expérimentales est de 15%; ce qui est non-négligeable. Toutefois, le degré de dissociation s'améliore avec la température. Le modèle reproduit mieux les données à 50°C, où l'écart diminue à 8% à la même composition (Figure 5.46). Des écarts flagrants entre les courbes VLE calculées et expérimentales sont observés pour H_2O – HNO_3 au fur et à mesure que l'on diminue la température et la pression. Par rapport au système H_2O – HCl, les écarts semblent être plus systématiques. Ces écarts pourraient donc être liés au modèle lui-même. Les données à forte concentration en acide nitrique sur les diagrammes de VLE à basse pression semblent tendre vers un azéotrope à 100% de HNO_3; ce qui est impossible à considérer dans le modèle actuel (voir figures 5.30 à 5.35).

La littérature semble indiquer que le système binaire H_2O – HNO_3 est en fait un système pseudo-binaire du système binaire H_2O – N_2O_5, où HNO_3 est un composé intermédiaire ($\boldsymbol{H_2O \cdot N_2O_5 \equiv H_2N_2O_6 \equiv 2 \cdot HNO_3}$). (Dunning & Nutt, 1951; Lloyd & Wyatt, 1955) Dans ce cas-ci, il faudrait considérer une solution unaire pure de N_2O_5, contenant les ions $\boldsymbol{NO_2^+}$ et $\boldsymbol{NO_3^-}$, ainsi que les espèces non-dissociées $\boldsymbol{N_2O_5^{"+"}}$ et $\boldsymbol{N_2O_5^{"-"}}$. De plus, il semble y avoir des évidences par étude cryoscopique qu'il y aurait aussi au moins un cation nitronium ($\boldsymbol{NO_2^+}$) hydraté à considérer : ($\boldsymbol{H_2O \cdot NO_2^+}$). (Dunning & Nutt, 1951; Krawetz, 1955) Cette solution unaire plus complexe permettrait de calculer l'azéotrope de l'acide nitrique pur mais nécessiterait un nombre de « end-members » plus élevé; ce qui rendrait beaucoup plus complexe l'optimisation de tous les systèmes d'ordre supérieur (binaire, ternaire, etc.). Cette façon de procéder aurait été trop complexe à implémenter dans la solution binaire/ternaire pour le niveau de précision désiré.

Il pourrait toutefois être pertinent d'introduire la solution unaire N_2O_5 de façon à pouvoir inclure le cation nitronium car celui-ci semble être particulièrement important dans la description de certains systèmes ternaires tel que H_2O – HNO_3 – H_2SO_4. (Russo, Marotta, Commodo, Andreozzi, & Di Somma, 2018) Ces auteurs ont récemment démontré que l'ion nitronium, qui est important pour tout procédé de nitration, était présent en forte proportion dans les solutions aqueuses concentrées en acide sulfurique ($X_{H_2SO_4} \geq \sim 50\%$), où la dissociation quasi-totale de l'acide nitrique ajouté se faisait selon la réaction $\boldsymbol{HNO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O}$.

Une façon de réduire la complexité du modèle proposé serait de supposer que, pour les composés purs autres que l'eau, la dissociation est négligeable, et donc nulle. De ce fait, pour un acide pur ou une base pure, il ne serait pas nécessaire d'introduire des composés moléculaires sur chacun des deux sous-réseaux, comme c'est présentement le cas pour HNO_3 ($\boldsymbol{HNO_3^{"+"}}$ et $\boldsymbol{HNO_3^{"-"}}$) et HCl ($\boldsymbol{HCl^{"+"}}$ et $\boldsymbol{HCl^{"-"}}$). Pour les acides nitrique et chlorhydrique, il resterait un seul « end-member » dans leur solution unaire correspondante ($\boldsymbol{H^+//NO_3^-}$ et $\boldsymbol{H^+//Cl^-}$). Le taux de dissociation de l'acide $\boldsymbol{HA}$ (où $\boldsymbol{A = NO_3^-\ et\ Cl^-}$) en solution aqueuse serait alors égal à $\boldsymbol{x_{H_2O^{"+"}//A^-}/x_{HA}}$, où $\boldsymbol{x_{H_2O^{"+"}//A^-}}$ désigne la fraction molaire du « end-member » $\boldsymbol{H_2O^{"+"}//A^-}$ et $\boldsymbol{x_{HA}}$ est la fraction molaire de l'acide non-dissocié introduit initialement dans le système. Avec cette approche, le taux de dissociation de l'acide pur serait nul. Pour les solutions aqueuses concentrées en acide, le taux de dissociation de l'acide serait limité par la quantité molaire d'eau disponible pour former le « end-member » $\boldsymbol{H_2O^{"+"}//A^-}$. Cette limitation de la nouvelle approche

proposée ne causerait pas de problème pour les systèmes H_2O – HCl et H_2O – HNO_3, dont l'évolution à 25°C du taux de dissociation en fonction de la composition est représenté sur les figures 5.24 et 5.45.

Malgré l'approche simplifiée proposée dans ce travail, le modèle développé reproduit de façon satisfaisante toutes les données expérimentales disponibles pour les deux solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3, que ce soit le degré de dissociation de l'acide, ou les équilibres liquide-vapeur à toute température et pression.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Un modèle thermodynamique – le modèle quasichimique modifié à deux sous-réseaux en approximation des paires (***MQM-PA***) – a été utilisé auparavant pour reproduire le comportement thermodynamique de sels fondus aqueux (banque de données thermodynamiques ***FTfrtz*** de FactSage). (Bale et al., 2016) Les systèmes étudiés étaient des solutions aqueuses de sels ayant un intérêt spécial pour le domaine des fertilisants, comme les nitrates et les chlorures (de calcium, de potassium, et d'ammonium principalement). (Chartrand & Pelton, 2019) Les données thermodynamiques disponibles pour ces systèmes (en particulier, diagramme de phases et tension de vapeur) ont été reproduites de façon satisfaisante, du sel fondu pur jusqu'à une teneur élevée en eau. Les solutions très concentrées en eau (i.e. à dilution infinie du sel) n'ont pas été considérées car elles n'étaient pas importantes pour la production de fertilisants. L'approche utilisée ne permettait pas de tenir compte de l'autodissociation de l'eau (i.e. la teneur en ions $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{OH^-}$ de la solution aqueuse), et donc d'évaluer le potentiel hydrogène de la solution (***pH***). Plusieurs autres modèles ont aussi été présentés, basés sur des modèles aqueux dans lesquels une extension vers les sels fondus a été implémentée. La plupart de ces modèles mixtes permettent de très facilement tenir compte des phénomènes de dissociation, mais ne prennent que peu ou pas du tout en compte une dépendance en température; ce qui est une limitation importante pour la simulation de procédés à hautes températures. Notre modèle n'a pas cette limitation.

L'approche de Chartrand & Pelton a donc été utilisée pour implémenter un modèle qui pourrait tenir compte des principes de dissociation, que ce soit pour l'eau, les acides purs, les bases pures, ou les solutions liquides binaires associées. Les systèmes binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été choisis comme systèmes prototypes. L'eau a été répartie en cations et en anions sur deux sous-réseaux, les cations étant les protons hydratés $\boldsymbol{H(H_2O)_m^+}$ où $\boldsymbol{m}$ = 0 à 5, et les anions étant l'hydroxyde $\boldsymbol{OH^-}$. Des molécules d'eau neutres ont aussi été introduites sur chaque sous-réseau ($\boldsymbol{H_2O^{''+''}}$ et $\boldsymbol{H_2O^{''-''}}$) pour représenter la partie moléculaire (ou non-dissociée) de la solution unaire de l'eau pure. Le nouveau modèle développé est ainsi compatible avec le modèle précédemment utilisé pour les systèmes de sels fondus aqueux de la banque de données ***FTfrtz*** de FactSage. Notre solution liquide a un total de 14 « end-members » et 12 paramètres de modèle pour modéliser le composé pur H_2O. L'acide nitrique et le chlorure d'hydrogène ont subi le même traitement. Le chlorure d'hydrogène a été divisé en $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{Cl^-}$, ainsi que $\boldsymbol{HCl^{''+''}}$ et $\boldsymbol{HCl^{''-''}}$, et

l'acide nitrique en $\boldsymbol{H^+}$ et $\boldsymbol{NO_3^-}$, ainsi que $\boldsymbol{HNO_3}^{"+"}$ et $\boldsymbol{HNO_3}^{"-"}$. Il y a donc 4 « end-members » et 2 paramètres de modèle pour chacune des deux solutions unaires d'acides, afin de modéliser les composés purs HCl et HNO_3. De cette façon, il est possible de reproduire des données thermodynamiques comme les tensions de vapeur de l'eau et des acides purs, et aussi les données de dissociation de l'eau pure (***pKw***). Il est aussi possible d'introduire une dissociation non-nulle pour les acides purs. (Voir Chapitres 3 & 4)

Les solutions binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 ont été optimisées en deux temps. Premièrement, la solution binaire a été ajustée avec des termes d'énergie de Gibbs d'excès. (Voir Tableau 5.1) De cette façon, seule la partie moléculaire de la solution est modélisée; ce qui permet de reproduire grossièrement les données d'équilibre liquide-vapeur (VLE). Ensuite, la partie ionique a été ajoutée graduellement grâce à des paramètres de modèle. Le système H_2O – HCl (ou H_2O – HNO_3) a finalement été optimisé par des itérations successives, en ajustant à la fois la partie moléculaire et la partie ionique, jusqu'à reproduire simultanément de façon satisfaisante les données de degré de dissociation de l'acide et d'équilibre liquide-vapeur. Une fois l'ensemble des termes et paramètres ajustés, une dépendance en température a été introduite, étant donné que suffisamment de données expérimentales étaient disponibles. (Voir Tableau 5.3) Le modèle développé reproduit de façon satisfaisante toutes les données expérimentales disponibles, que ce soit le degré de dissociation de l'acide, ou les équilibres liquide-vapeur à toute température et pression.

Dans une perspective de simulation de procédé pour l'industrie des fertilisants, il est nécessaire de pouvoir simuler les réactions chimiques de neutralisation et de précipitation, dans l'objectif d'une production de sels. La précipitation des sels aqueux a déjà été modélisée au préalable par (Chartrand & Pelton, 2019). Une première partie de l'étape de neutralisation a été modélisée par le modèle présenté ici, où on réussit à bien reproduire les solutions aqueuses acides. Dans un second temps, il faudrait modéliser une solution aqueuse basique, tel que l'ammoniaque (H_2O – NH_3), à partir de la même méthode que celle présentée. Par la suite, on pourrait créer une solution ternaire acido-basique (i.e. H_2O – HNO_3 – NH_3) permettant de prendre en compte la neutralisation, où les sels en solution (i.e. NH_4NO_3) seraient les composés intermédiaires dans le système acide-base (i.e. HNO_3 – NH_3).

Pour permettre une simulation du procédé au complet, il faudrait prévoir le fusionnement de la base de données de sels aqueux ***FTfrtz*** de FactSage avec celle produite pour la solution acido-basique nouvellement modélisée. Pour permettre ce fusionnement, il faudra que les cations utilisés soient les mêmes que ceux utilisés pour les sels correspondants dans la base de données ***FTfrtz***. Comme c'est déjà le cas pour le proton $\boldsymbol{H^+}$, il peut aussi y avoir plusieurs niveaux d'hydratation pour le cation du sel introduit. Par exemple, tel que proposé par (Chartrand et al., 2002), la solution liquide binaire H_2O – NH_4NO_3 a été modélisée comme étant constituée des cations $\boldsymbol{NH_4(H_2O)_n^+}$ où **n** = (0..8) et $\boldsymbol{H_2O}^{"+"}$, et des anions $\boldsymbol{NO_3^-}$ et $\boldsymbol{H_2O}^{"-"}$. (Voir Chapitre 1) Ainsi, pour pouvoir modéliser une solution aqueuse basique contenant du NH_3, il faudra que la solution binaire H_2O – NH_3 soit modélisée en introduisant les cations $\boldsymbol{NH_4(H_2O)_m^+}$ où **m** = (0..8) (préalablement introduits par Chartrand et al.); $\boldsymbol{H(H_2O)_n^+}$ où **n** = (0..5) (introduit dans ce travail); $\boldsymbol{H_2O}^{"+"}$, $\boldsymbol{NH_3}^{"+"}$, et les anions $\boldsymbol{OH^-}$, $\boldsymbol{H_2O}^{"-"}$ et $\boldsymbol{NH_3}^{"-"}$.

BIBLIOGRAPHIE

Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE, 21*(1), 116-128. doi:10.1002/aic.690210115

Appl, M. (2011). Ammonia, 2. Production Processes. Dans E. B. (édit.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.o02_o11

Aqueous Solutions ApS. (2006). Extended UNIQUAC model. Tiré de http://www.phasediagram.dk/eUNIQUAC/extended_UNIQUAC.html

Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., . . . Van Ende, M.-A. (2016). FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016. *Calphad, 54*, 35-53. doi:10.1016/j.calphad.2016.05.002

Beyer, K. D., & Hansen, A. R. (2002). Phase Diagram of the Nitric Acid/Water System : Implications for Polar Stratospheric

Clouds. *J. Phys. Chem. A, 106*(43), 10275 - 10284. doi:10.1021/jp025535o

Botti, A., Bruni, F., Imberti, S., Ricci, M. A., & Soper, A. K. (2004a). Ions in Water : The Microscopic Structure of a Concentrated HCl Solution. *J. Chem. Phys., 121*(16), 7840 - 7848. doi:10.1063/1.1801031

Botti, A., Bruni, F., Imberti, S., Ricci, M. A., & Soper, A. K. (2004b). Ions in Water : The Microscopic Structure of Concentred NaOH Solutions. *J. Chem. Phys., 120*(21), 10154 - 10162. doi:10.1063/1.1705572

Boublik, T., & Kuchynka, K. (1960). Gleichgewicht flüssigkeit-dampf XXII. Abhängigkeit der zusammensetzung des azeotropischen gemisches des systems salpetersäure-wasser vom druck. *Collect. Czech. Chem. Commun., 25*(2), 579 - 582. doi:10.1135/cccc19600579

Bromley, L. A. (1973). Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. *AIChE, 19*(2), 313-320. doi:10.1002/aic.690190216

Charrin, N., Moisy, P., Garcia-Argote, S., & Blanc, P. (1999). Thermodynamic Study of the Ternary System $Th(NO_3)_4$ / HNO_3 / H_2O. *Radiochim. Acta, 86*(3-4), 143-149. doi:10.1524/ract.1999.86.34.143

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2001a). The Modified Quasi-Chemical Model: Part III. Two Sublattices. *Met. and Mater. Trans. A, 32*(6), 1397-1408. doi:10.1007/s11661-001-0229-0

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2001b). Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca//F, Cl Reciprocal System using the Modified Quasi-chemical Model. *Met. and Mater. Trans. A, 32*(6), 1417-1430. doi:10.1007/s11661-001-0231-6

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2002). *A Predictive Thermodynamic Model for the Al-NaF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 System.* Communication présentée à Light Metals - TMS Annual Meeting and Exhibition, Seattle, WA (p. 245-252).

Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2019). A thermodynamic model for molten salt-water solutions – Application to a thermodynamic optimization of the $Ca(NO_3)_2$-KNO_3-H_2O system. *J. Chem. Thermodyn.* doi:10.1016/j.jct.2018.08.002

Chartrand, P., Pelton, A. D., & Robelin, C. (2002). *Rapports internes confidentiels Norsk Hydro & Yara du CRCT. 2000---2008.* École Polytechnique de Montréal.

Chase, M. W., Jr. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition, Parts I & II. Dans *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (vol. Monograph 9, p. 1952). Woodbury, NY: American Chemical Society (ACS) & American Institute of Physics (AIP).

Cooper, J. R., & Dooley, R. B. (2007). *Release on the Ionization Constant of H_2O.* Lucerne (CH): International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS)

Davis, W., Jr., & De Bruin, H. J. (1964). New Activity Coefficients of 0–100 Per Cent Aqueous Niric Acid. *J. Inorg. Nucl. Chem., 26*(6), 1069-1083. doi:10.1016/0022-1902(64)80268-2

Debye, P., Fuoss, R. M., Mark, H., & Smyth, C. P. (1954). *The Collected Papers of Peter J. W. Debye*. New York: Interscience Publishers, Inc.

Debye, P., & Hückel, E. (1923). Zur Theorie der Electrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physik. Z., 24*, 185-206.

Dracopoulos, V., Kastrissios, D. T., & Papatheodorou, G. N. (2005). Raman Spectra and Structure of Molten Fluorides : The Binary Mixtures MF_2 - AF (M = Zn, Pb; A = K, Cs) and the Compounds K_2ZnF_4 and K_4PbF_6. *J. Non-Cryst. Solids, 351*(8-9), 640-649. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.063

Duisman, J. A., & Stern, S. A. (1969). Vapor Pressure and Boiling Point of Pure Nitric Acid. *J. Chem. Eng. Data, 14*(4), 457-459. doi:10.1021/je60043a020

Dunning, W. J., & Nutt, C. W. (1951). Dissociation and Equilibria of Pure Liquid Nitric Acid. *Trans. Faraday Soc., 47*, 15 - 25. doi:10.1039/TF9514700015

Dutcher, C. S., Ge, X., Wexler, A. S., & Clegg, S. L. (2011). Statistical Mechanics of Multilayer Sorption: Extension of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) Adsorption Isotherms. *J. Phys. Chem. C, 115*(33), 16474-16487. doi:10.1021/jp203879d

Dutcher, C. S., Ge, X., Wexler, A. S., & Clegg, S. L. (2012). Statistical Mechanics of Multilayer Sorption: 2. Systems Containing Multiple Solutes. *J. Phys. Chem. C, 116*(2), 1850-1864. doi:10.1021/jp2084154

Dutcher, C. S., Ge, X., Wexler, A. S., & Clegg, S. L. (2013). An Isotherm-Based Thermodynamic Model of Multicomponent Aqueous Solutions, Applicable Over the Entire Concentration Range. *J. Phys. Chem. A, 117*(15), 3198-3213. doi:10.1021/jp310860p

Ellis, S. R. M., & Thwaites, J. M. (1957). Vapour-Liquid Equilibria of Nitric Acid - Water - Sulphuric Acid Mixtures. *J. Appl. Chem., 7*(4), 152-160. doi:10.1002/jctb.5010070402

Fernandes Guillermet, A., Hillert, M., Jansson, B., & Sundman, B. (1981). An assessment of the Fe-S system using a two-sublattice model for the liquid phase. *Metall. Trans. B, 12*(4), 745-754. doi:10.1007/BF02654144

Flatt, R., & Benguerel, F. (1962). Sur l'équilibre liquide-vapeur du système binaire HNO3–H2O à 25°C. *Helv. Chim. Acta, 45*(6), 1765-1772. doi:10.1002/hlca.19620450604

Forsythe, W. R., & Giauque, W. F. (1942). The Entropies of Nitric Acid and its Mono- and Tri-hydrates. Their Heat Capacities from 15 to 300K. The Heats of Dilution at 298.1K. The Internal Rotation and Free Energy of Nitric Acid Gas. The Partial Pressures over its Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc., 64*(1), 48-61. doi:10.1021/ja01253a014

Fritz, J. J., & Fuget, C. R. (1956). Vapor Pressure of Aqueous Hydrogen Chloride Solutions, 0° to 50°C. *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Series, 1*(1), 10 - 12. doi:10.1021/i460001a002

Ge, X., Zhang, M., Guo, M., & Wang, X. (2008). Correlation and Prediction of Thermodynamic Properties of Some Complex Aqueous Electrolytes by the Modified Three-Characteristic-Parameter Correlation Model. *J. Chem. Eng. Data, 53*(4), 950-958. doi:10.1021/je7006499

Giauque, W. F., & Wiebe, R. (1928). The Entropy of Hydrogen Chloride. Heat Capacity from 16K to Boiling Point. Heat of Vaporization. Vapor Pressures of Solid and Liquid. *J. Am. Chem. Soc., 50*(1), 101-122. doi:10.1021/ja01388a013

Gmehling, J., Onken, U., & Rarey-Nies, J. R. (1988). Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Aqueous Systems - Supplement 2. Dans E. R. Behrens D. (édit.), *Chemistry Data Series* (vol. 1-1b., p. 384). Frankfurt am Main: DECHEMA.

Guggenheim, E. A., & Turgeon, J. C. (1955). Specific Interaction of Ions. *Trans. Faraday Soc., 51*, 747-761. doi:10.1039/TF9555100747

Haar, L., Gallagher, J. S., & Kell, G. S. (1984). *NBS/NRC steam tables : thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*. Washington D.C.: Hemisphere Pub. Corp.

Haase, R., Naas, H., & Thumm, H. (1963). Experimentelle Untersuchungen über das thermodynamische Verhalten konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, 37*(3-4), 210-229. doi:10.1524/zpch.1963.37.3_4.210

Hamer, W. J., & Wu, Y.-C. (1972). Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data, 1*(4), 1047 - 1099. doi:10.1063/1.3253108

Han, K. N. (2002). *Fundamentals of Aqueous Metallurgy*. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Henderson, C., Lewis, D. G., Prichard, P. C., Staveley, L. A. K., Fonseca, I. M. A., & Lobo, L. Q. (1986). Some Thermodynamic Properties of Hydrogen Chloride and Deuterium Chloride. *J. Chem. Thermodyn., 18*(11), 1077-1088. doi:10.1016/0021-9614(86)90022-4

Hepler, L. G., & Woolley, E. M. (1973). Water. A Comprehensive Treatise. Dans F. F. (édit.), *Water* (1st^{e} éd., vol. 3. Aqueous Solutions of Simple Electrolytes., p. 144-172). New York: Plenum Press. doi:10.1007/978-1-4684-2955-8

Hillert, M., Jansson, B., Sundman, B., & Agren, J. (1985). A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans. A, 16*(1), 261-266. doi:10.1007/BF02815307

Hillert, M., Selleby, M., & Sundman, B. (1990). An Assessment of the Ca-Fe-O System. *Metall. Trans. A, 21*(10), 2759-2776. doi:10.1007/BF02646071

Hillert, M., & Staffansson, L.-I. (1975). An analysis of the phase equilibria in the Fe-FeS system. *Metall. Trans. B, 6*(1), 37-41. doi:10.1007/BF02825676

Hillert, M., Sundman, B., & Wang, X. (1990). An Assessment of the CaO-SiO_2 System. *Metall. Trans. B, 21*(2), 303-312. doi:10.1007/BF02664198

Holéci, I. (1966). Tlaky par kyseliny dusicné. *Chemický Průmysl, 16*(41), 267-270.

Hood, G. C., Redlich, O., & Reilly, C. A. (1954). Ionization of Strong Electrolytes. III. Proton Magnetic Resonance in Nitric, Perchloric, and Hydrochloric Acids. *J. Chem. Phys., 22*(12), 2067-2071. doi:10.1063/1.1739994

Hood, G. C., & Reilly, C. A. (1960). Ionization of Strong Electrolytes. VIII. Temperature Coefficient of Dissociation of Strong Acids by Proton Magnetic Resonance. *J. Chem. Phys., 32*(1), 127-130. doi:10.1063/1.1700885

Jaworski, Z., Czernuszewicz, M., & Gralla, L. (2011). A Comparative Study of Thermodynamic Electrolyte Models Applied to the Solvay Soda Process. *Chem. Process Eng. , 32*(2), 135-154. doi:10.2478/v10176-011-0011-9

Jönsson, B., & Agren, J. (1987). A Theoretical Evaluation of Chemical Ordering and Glass Transition in Liquid Mg-Sb Alloys. *Metall. Trans. A, 18*(8), 1395-1401. doi:10.1007/BF02646653

Kao, J. T. F. (1970). Vapor-Liquid Equilibrium of Water-Hydrogen Chloride System. *J. Chem. Eng. Data, 15*(3), 362 - 367. doi:10.1021/je60046a008

Kim, H. T., & Frederick, W. J., Jr. (1988a). Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25°C. 1. Single Salt Parameters. *J. Chem. Eng. Data, 33*(2), 177-184. doi:10.1021/je00052a035

Kim, H. T., & Frederick, W. J., Jr. (1988b). Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25°C. 2. Ternary Mixing Parameters. *J. Chem. Eng. Data, 33*(3), 278-283. doi:10.1021/je00053a017

Kjellqvist, L. (2009). *Thermodynamic Description of the Fe-C-Cr-Mn-Ni-O System.* (Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden).

Kleppa, O. J., & Wakihara, M. (1976). Enthalpies of Mixing in the Liquid Mixtures of Zinc Fluoride with the Fluorides of Lithium, Sodium and Potassium. *J. Inorg. Nucl. Chem., 38*(4), 715-719. doi:10.1016/0022-1902(76)80343-0

Kovalenko, N. A., Maksimov, A. I., Arkhipin, A., & Voronin, G. (2017). *Thermodynamic Modeling and Experimental Investigations in the H_2O-HNO_3-$Sm(NO_3)_3$-$Eu(NO_3)_3$-$(C_4H_9O)_3PO$ System.* Communication présentée à CALPHAD XLVI, St-Malo, France.

Krawetz, A. A. (1955). *A Raman spectral study of equilibria in aqueous solutions of nitric acid.* (University of Chicago, USA).

Kugler, H. K., von Baczko, K., Bohne-Neuber, A., Hantke, G., Kirschstein, G., Swars, K., & Ühlein, E. (1968). Systemnummer 6 : Chlor. Ergänzungsband Teil B — Lieferung 1. Verbindungen bis Chlor und Wasserstoff. Dans R. J. MeyerE. H. Erich Pietsch & A. Kotowski (édit.), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (vol. 6B.1). Berlin.: Springer-Verlag. doi:10.1007/978-3-662-13284-5

Küster, F. W., & Kremann, R. (1904). Über die Hydrate der Salpetersaüre. Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann. *Z. anorg. allg. Chem.*, *47*(1), 1 - 42. doi:10.1002/zaac.19040410102

Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. E., & Buck, E. (1999). Section 2 - Physical and Chemical Data. Dans P. R. H. Don W. G. (édit.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed.*

Lloyd, L., & Wyatt, P. A. H. (1955). The Vapour Pressures of Nitric Acid Solutions. Part I. New Azeotropes in the Water-Dinitrogen Pentoxide System. *J. Chem. Soc.*, *0*, 2248-2252. doi:10.1039/JR9550002248

Lutugina, N. V., Reshetova, L. I., & Syrovarova, T. K. (1981). VINITI.

Maksimov, A. I., & Kovalenko, N. A. (2016). Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Water - Tri-*n*-butyl Phosphate System. *J. Chem. Eng. Data*, *61*(12), 4222-4228. doi:10.1021/acs.jced.6b00582

Mao, H., Hillert, M., Selleby, M., & Sundman, B. (2006). Thermodynamic Assessment of the CaO-Al_2O_3-SiO_2 System. *J. Am. Ceram. Soc.*, *89*(1), 298-308. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00698.x

Mauer, G., & Prausnitz, J. M. (1978). On the Derivation and Extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilib.*, *2*(2), 91-99. doi:10.1016/0378-3812(78)85002-X

Minogue, N., Riordan, E., & Sodeau, J. R. (2003). Raman Spectroscopy as a Probe of Low-Temperature Ionic Speciation in Nitric and Sulfuric Acid Stratospheric Mimic Systems. *J. Phys. Chem. A*, *107*(22), 4436-4444. doi:10.1021/jp021746h

Nandy, L., & Dutcher, C. S. (2017). Isotherm-Based Thermodynamic Model for Solute Activities of Asymmetric Electrolyte Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A*, *121*(37), 6957-6965. doi:10.1021/acs.jpca.7b03649

Ohm, P. B., Asato, C., Wexler, A. S., & Dutcher, C. S. (2015). Isotherm-Based Thermodynamic Model for Electrolyte and Nonelectrolyte Solutions Incorporating Long- and Short-Range Electrostatic Interactions. *J. Phys. Chem. A*, *119*(13), 3244-3252. doi:10.1021/jp512646k

Othmer, D. F. (1928). Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, *20*(7), 743-746. doi:10.1021/ie50223a026

Park, M., Shin, I., J., S. N., & Kim, K. S. (2007). Eigen & Zundel Forms of Small Protonated Water Clusters : Structures & Infrared Spectra. *J. Phys. Chem.*, *111*(42), 10692–10702. doi:10.1021/jp073912x

Perlt, E., von Domaros, M., Kirchner, B., Ludwig, R., & Weinhold, F. (2017). Predicting the Ionic Product of Water. *Sci. Rep.*, *7*. doi:10.1038/s41598-017-10156-w

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolyte. Part I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, *77*(2), 268-277. doi:10.1021/j100621a026

Pitzer, K. S. (1980). Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, *102*(9), 2902-2906. doi:10.1021/ja00529a006

Pitzer, K. S. (1991). *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (2e éd.). Boca Raton: CRC Press.

Pitzer, K. S., & Kim, J. J. (1974). Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc., 96*(18), 5701-5707. doi:10.1021/ja00825a004

Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem., 77*(19), 2300-2308. doi:10.1021/j100638a009

Pitzer, K. S., & Mayorga, G. (1974). Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Sol. Chem., 3*(7), 539-546. doi:10.1007/BF00648138

Potier, A. (1956). Étude des Propriétés Thermodynamiques des Systèmes. Acide Nitrique - Eau et Péroxyde d'Azote. Acide Nitrique. *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse, 20*, 1-98.

Potier, J. (1953). Diagrammes isobares du binaire Eau - Acide Nitrique. *Mém. Serv. Chim. État, 38*, 351-365.

Potier, J., & Potier, A. (1956). Sur un nouvel hydrate de l'acide nitrique. *Comptes Rendus Acad. Sci., 242*(1), 1474 - 1477.

Renaud, E., Robelin, C., Gheribi, A. E., & Chartrand, P. (2011). Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Li, Na, K, Mg, Ca, Sr // F, Cl Reciprocal System. *J. Chem. Thermodyn., 43*(8), 1286-1298. doi:10.1016/j.jct.2011.03.015

Rivenq, F. (1959). Étude Ébulliométrique des Solutions Aqueuses d'Acide Nitrique sous Pression Réduite. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 822 - 826.

Robelin, C., & Chartrand, P. (2013). Thermodynamic Evaluation and Optimization of the (NaF + AlF_3 + CaF_2 + BeF_2 + Al_2O_3 + BeO) System. *J. Chem. Thermodyn., 57*, 387-403. doi:10.1016/j.jct.2012.09.005

Ruas, A., Pochon, P., Simonin, J.-P., & Moisy, P. (2010). Nitric acid : modeling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory. *Dalton Trans., 39*(42), 10148-10153. doi:10.1039/C0DT00343C

Russo, D., Marotta, R., Commodo, M., Andreozzi, R., & Di Somma, I. (2018). Ternary HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O Mixtures : A Simplified Approach for the Calculation of the Equilibrium Composition. *Ind. Eng. Chem. Res., 57*(5), 1696 - 1704. doi:10.1021/acs.iecr.7b04193

Sako, T., Hakuta, T., & Yoshitome, H. (1984). Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibria for Volatile Strong Electrolyte-Water Systems. *J. Chem. Eng. Jpn., 17*(4), 381-388. doi:10.1252/jcej.17.381

Sako, T., Hayano, I., Hakuta, T., & Yoshitome, H. (1985). Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium for HNO_3-H_2O System. *Kagaku Kogaku Ronbunshu, 11*(3), 267-271. doi:10.1252/kakoronbunshu.11.267

Sonntag, R. E., Borgnakke, C., & Van Wylen, G. J. (2009). *Fundamentals of thermodynamics, 7th ed.* New York: Wiley.

SQM. (2018). Production Process. Tiré de http://www.sqm.com/en-us/acercadesqm/recursosnaturales/procesodeproduccion/caliche.aspx

Steen, J., Aasum, H., & Heggeboe, T. (1986). The Norsk Hydro Nitrophosphate Process. Dans N. F. T. (édit.), *Manual of Fertilizer Processing* (p. 393-420).

Storonkin, A. V., & Susarev, M. P. (1952). Исследование Общей и Парциыальных Упругостей пара Системы "Хлористый Водород - Серная Кислота - Вода". *Вестн. Ленингр. Унив. Сер. 4 Физ. Х. (Vestn. Leningr. Univ. Ser. 4 Fiz. Kh.), 7*(1952), 119-148.

Stoyanov, E. S., Stoyanova, I. V., & Reed, C. A. (2010). The Structure of the Hydrogen Ion (H_{aq}^{+}) in Water. *J. Am. Chem. Soc., 132*(5), 1484 - 1484. doi:10.1021/ja9101826

Stull, D. R. (1947). Vapor Pressure of Pure Substances - Inorganic Compounds. *Ind. Eng. Chem., 39*(4), 540-550. doi:10.1021/ie50448a023

Sundman, B. (1991a). An assessment of the Fe-O system. *J. Phase Equilib., 12*(2), 127-140. doi:10.1007/BF02645709

Sundman, B. (1991b). Modification of the Two-Sublattice Model for Liquids. *CALPHAD, 15*(2), 109-119. doi:10.1016/0364-5916(91)90010-H

Susarev, M. P., & Prokofyeva, R. V. (1963). Liquid-Vapour Equilibrium in the Water-Hydrogen Chloride-Ferric Chloride System at 25°C. *Russ. J. Phys. Chem., 37*(11), 1304-1306.

Taylor, G. B. (1925). Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Nitric Acid. *Ind. Eng. Chem., 17*(6), 633-635. doi:10.1021/ie50186a037

Temkin, M. (1945). Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Physicochim. U.S.S.R., 20*, 411-417.

Thiemann, M., Scheibler, E., & Wiegand, K. W. (2000). Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. Dans B. Elvers (édit.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a17_293

Thomas, W. (1962). *Volumetric Behavior of Hydrogen Chloride.* Communication présentée à Progess in International Research on Thermodynamics and Transport Properties, Princeton Univercity, Princeton (NJ) (p. 166-171).

Thomsen, K. (1997). *Aqueous electrolytes : model parameters and process simulation.* (Technical University of Denmark, Denmark).

Thomsen, K., & Rasmussen, P. (1999). Modeling of Vapor-Liquid-Solid Equilibrium in Gas-Aqueous Electrolyte Systems. *Chem. Eng. Sci., 54*(12), 1787-1802. doi:10.1016/S0009-2509(99)00019-6

Tsonopoulos, C. (1974). An Empirical Correaltion of Second Virial Coefficients. *AIChE, 20*(2), 263-271. doi:10.1002/aic.690200209

Tsuboka, T., & Katayama, T. (1975). Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. *J. Chem. Eng. Jpn., 8*(3), 181-187. doi:10.1252/jcej.8.181

Vandoni, M. R., & Laudy, M. (1952). Mesures de Tensions de Vapeur Partielles des Mélanges HNO_3-H_2O à 20°C et Vérification de l'Équation de Margules-Duhem. *J. Chim. Phys., 49*(99 - 108). doi:10.1051/jcp/1952490099

Wang, P., Anderko, A., & Young, R. D. (2002). A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte system. *Fluid Phase Equilib., 203*(1-2), 141-176. doi:10.1016/S0378-3812(02)00178-4

West, C. J., Dorsey, N. E., Bichowsky, F. R., & Klemenc, A. (1924). The Vapor Pressures of Aqueous Solutions of Commercial Acids. Dans E. W. Washburn (édit.), *International*

Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry, and Technology (1st Online[e] éd., vol. 3, p. 301 - 308). Norwich, New York: Knovel.

West, L. E., & Gahler, A. (1942). The Apparent Degree of Ionization of Hydrochloric , Sulfuric and Actic Acids. *J. Chem. Educ., 19*(8), 366-368. doi:10.1021/ed019p366

Wilson, G. L., & Miles, F. D. (1940). The Partial Pressures of Nitric Acid - Water Mixtures from 0° - 20°C. *Trans. Faraday Soc., 35*, 356 - 363. doi:10.1039/TF9403500356

Wilson, G. M. (1964). Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc., 86*(2), 127-130. doi:10.1021/ja01056a002

Wisniewska-Goclowska, B., & Malanowski, S. K. (2001). A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters. *Fluid Phase Equilib., 180*(1-2), 103-113. doi:10.1016/S0378-3812(00)00514-8

Yakimov, M. A., & Mishin, V. Y. (1964). Исследование Гетерогенных Равновесий в Тройной Системе $UO_2(NO_3)_2$ - HNO_3 - H_2O - II. Равновесие Раствор-Пар Бинарноп Системы HNO3 - H2O пви 25, 35 и 50°C. *Радиохимия, 6*(5), 523 - 527.

Yaws, C. L. (2008). *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*: William Andrews Inc.

Yaws, C. L., Deore, S. W., Jaiswal, A. S., & Padal, S. K. (2009). Heat Capacity of Liquid. Dans C. L. Yaws (édit.), *Yaws' Handbook of Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Tiré de https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYHTPHC09/yaws-handbook-thermodynamic/yaws-handbook-thermodynamic

Zapp, K., Wostbrock, K., Schäfer, M., Sato, K., Seiter, H., Zwick, W., . . . Leiter, H. (2000). Ammonium Compounds. Dans B. Elvers (édit.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a02_243

Zemaitis, J. F., Jr., Clark, D. M., Rafal, M., & Scrivner, N. C. (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics : Theory & Application*. New York: DIPPR, AICHE.

ANNEXE A – LISTE COMPLÈTE DES ÉQUATIONS DU MODÈLE

Tableau 6.1 : Liste complète des équations d'énergie de Gibbs pour tous les « end-members » du système ternaire H_2O – HCl – HNO_3

Système	« End-member »	Équation d'énergie de Gibbs du « end-member »
H_2O	$H^+ // OH^-$	$g^o_{H_2O} + \Delta g_{H^+//OH^-}$
	$H(H_2O)^+_1 // OH^-$	$2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//OH^-}$
	$H(H_2O)^+_2 // OH^-$	$3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O^+_2//OH^-}$
	$H(H_2O)^+_3 // OH^-$	$4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O^+_3//OH^-}$
	$H(H_2O)^+_4 // OH^-$	$5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O^+_4//OH^-}$
	$H(H_2O)^+_5 // OH^-$	$6g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O^+_5//OH^-}$
	$H_2O^{"+"} // OH^-$	$2g^o_{H_2O} + 2\Delta g_{H^+//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O}$
	$H^+ // H_2O^{"-"}$	$g^o_{H_2O} + \Delta g_{H^+//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O}$
	$H(H_2O)^+_1 // H_2O^{"-"}$	$2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H_3O^+\ H_2O//\ OH^-\ H_2O}$
	$H(H_2O)^+_2 // H_2O^{"-"}$	$3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O^+_2//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H_5O^+_2\ H_2O//\ OH^-\ H_2O}$
	$H(H_2O)^+_3 // H_2O^{"-"}$	$4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O^+_3//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H_7O^+_3\ H_2O//\ OH^-\ H_2O}$
	$H(H_2O)^+_4 // H_2O^{"-"}$	$5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O^+_4//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H_9O^+_4\ H_2O//\ OH^-\ H_2O}$
	$H(H_2O)^+_5 // H_2O^{"-"}$	$6g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O^+_5//OH^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H_{11}O^+_5\ H_2O//\ OH^-\ H_2O}$
	$H_2O^{"+"} // H_2O^{"-"}$	$2g^o_{H_2O} + 2\Delta g_{H^+//OH^-} + \Delta g_{H_2O//H_2O}$

Système	« End-member »	Équation d'énergie de Gibbs du « end-member »
HCl	$H^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + \Delta g_{H^+//Cl^-}$
	$HCl^{"+"} // Cl^-$	$2g^o_{HCl} + 2\Delta g_{H^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl}$
	$H^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + \Delta g_{H^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl}$
	$HCl^{"+"} // HCl^{"-"}$	$2g^o_{HCl} + 2\Delta g_{H^+//Cl^-} + \Delta g_{HCl//HCl}$
HNO_3	$H^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + \Delta g_{H^+//NO_3^-}$
	$HNO_3^{"+"} // NO_3^-$	$2g^o_{HNO_3} + 2\Delta g_{H^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3}$
	$H^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + \Delta g_{H^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3}$
	$HNO_3^{"+"} // HNO_3^{"-"}$	$2g^o_{HNO_3} + 2\Delta g_{H^+//NO_3^-} + \Delta g_{HNO_3//HNO_3}$
H_2O - HCl	$HCl^{"+"} // OH^-$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} - 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g_{HCl//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ HCl//\ OH^-\ H_2O}$
	$HCl^{"+"} // H_2O^{"-"}$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{HCl//H_2O}$
	$H(H_2O)_1^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//Cl^-}$
	$H(H_2O)_2^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + 2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O_2^+//Cl^-}$
	$H(H_2O)_3^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + 3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O_3^+//Cl^-}$
	$H(H_2O)_4^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + 4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O_4^+//Cl^-}$
	$H(H_2O)_5^+ // Cl^-$	$g^o_{HCl} + 5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O_5^+//Cl^-}$
	$H_2O^{"+"} // Cl^-$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_2O//HCl} - 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ H_2O//\ Cl^-\ HCl}$
	$H(H_2O)_1^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H_3O^+\ HCl//\ Cl^-\ HCl}$

Système	« End-member »	Équation d'énergie de Gibbs du « end-member »
H_2O – HCl	$H(H_2O)_2^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + 2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O_2^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H_5O_2^+\ HCl//\ Cl^-\ HCl}$
	$H(H_2O)_3^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + 3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O_3^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H_7O_3^+\ HCl//\ Cl^-\ HCl}$
	$H(H_2O)_4^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + 4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O_4^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H_9O_4^+\ HCl//\ Cl^-\ HCl}$
	$H(H_2O)_5^+ // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + 5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O_5^+//Cl^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H_{11}O_5^+\ HCl//\ Cl^-\ HCl}$
	$H_2O^{"+"} // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_2O//HCl}$
H_2O – HNO_3	$HNO_3^{"+"} // OH^-$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} - 0.5 \cdot \Delta g_{H_2O//H_2O} + \Delta g_{HNO_3//H_2O} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ HNO_3//\ OH^-\ H_2O}$
	$HNO_3^{"+"} // H_2O^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{HNO_3//H_2O}$
	$H(H_2O)_1^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//NO_3^-}$
	$H(H_2O)_2^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + 2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O_2^+//NO_3^-}$
	$H(H_2O)_3^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + 3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O_3^+//NO_3^-}$
	$H(H_2O)_4^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + 4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O_4^+//NO_3^-}$
	$H(H_2O)_5^+ // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + 5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O_5^+//NO_3^-}$
	$H_2O^{"+"} // NO_3^-$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_2O//HNO_3} - 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ H_2O//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$H(H_2O)_1^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_3O^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H_3O^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$H(H_2O)_2^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + 2g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_5O_2^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H_5O_2^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$H(H_2O)_3^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + 3g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_7O_3^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H_7O_3^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$H(H_2O)_4^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + 4g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_9O_4^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H_9O_4^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$

Système	« End-member »	Équation d'énergie de Gibbs du « end-member »
H_2O – HNO_3	$H(H_2O)_5^+ // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + 5g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_{11}O_5^+//NO_3^-} + 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H_{11}O_5^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$H_2O^{"+"} // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HNO_3} + g^o_{H_2O} + \Delta g_{H_2O//HNO_3}$
HCl – HNO_3	$HCl^{"+"} // NO_3^-$	$g^o_{HCl} + g^o_{HNO_3} - 0.5 \cdot \Delta g_{HNO_3//HNO_3} + \Delta g_{HCl//HNO_3} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ HCl//\ NO_3^-\ HNO_3}$
	$HCl^{"+"} // HNO_3^{"-"}$	$g^o_{HCl} + g^o_{HNO_3} + \Delta g_{HCl//HNO_3}$
	$HNO_3^{"+"} // Cl^-$	$g^o_{HCl} + g^o_{HNO_3} - 0.5 \cdot \Delta g_{HCl//HCl} + \Delta g_{HNO_3//HCl} + \Delta g^{exchange}_{H^+\ HNO_3//\ Cl^-\ HCl}$
	$HNO_3^{"+"} // HCl^{"-"}$	$g^o_{HCl} + g^o_{HNO_3} + \Delta g_{HNO_3//HCl}$

ANNEXE B – LISTE COMPLÈTE DES PARAMÈTRES DE MODÈLE

Tableau 6.2 : Liste des paramètres de modèle pour toutes les solutions liquides unaires (H_2O, HCl, & HNO_3)

Liquide pur		$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$	Cp
		J/mol	*J/mol-K*	*J/mol-K*
H_2O	$\Delta g_{H^+//OH^-}$	55814.6	-184.9857	-
	$\Delta g_{H_3O^+//OH^-}$	55814.6	-175.8640	8.5354 -0.1535231*T
	$\Delta g_{H_5O_2^+//OH^-}$	55814.6	-166.7424	17.0707 -0.3070466*T
	$\Delta g_{H_7O_3^+//OH^-}$	55814.6	-157.6209	25.6061 -0.4605705*T
	$\Delta g_{H_9O_4^+//OH^-}$	55814.6	-148.4994	34.1414 -0.6140940*T
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//OH^-}$	55814.6	-139.3778	42.6768 -0.7676176*T
	$\Delta g_{H_2O//H_2O}$	-111 629.1	369.9714	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_3O^+\ H_2O//OH^-\ H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_5O_2^+\ H_2O//OH^-\ H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_7O_3^+\ H_2O//OH^-\ H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_9O_4^+\ H_2O//OH^-\ H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_{11}O_5^+\ H_2O//OH^-\ H_2O}$	-	-	-
HNO_3	$\Delta g_{H^+//NO_3^-}$	-	-147.3487	-
	$\Delta g_{HNO_3//HNO_3}$	-	294.6973	-
HCl	$\Delta g_{H^+//Cl^-}$	-	-120.2367	-
	$\Delta g_{HCl//HCl}$	-	240.4735	-

Tableau 6.3 : Liste des paramètres de modèle pour toutes les solutions liquides binaires (H_2O – HCl, H_2O – HNO_3, & HCl – HNO_3) n'intervenant pas dans les solutions unaires (H_2O, HCl, & HNO_3)

Système binaire		$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$	Cp
		J/mol	*J/mol-K*	*J/mol-K*
H_2O – HCl	$\Delta g_{H_2O//\,HCl}$	-	-	-
	$\Delta g_{HCl//\,H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g_{H_3O^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-293.6588	-
	$\Delta g_{H_5O_2^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-265.5924	-
	$\Delta g_{H_7O_3^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-237.5260	-
	$\Delta g_{H_9O_4^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-181.3932	-
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//\,Cl^-}$	-49898.4	-160.3434	-
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\,H_2O//\,Cl^-\,HCl}$	-62760.0	-37.8897	-
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\,HCl//\,OH^-\,H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_3O^+\,HCl//\,Cl^-\,HCl}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_5O_2^+\,HCl//\,Cl^-\,HCl}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_7O_3^+\,HCl//\,Cl^-\,HCl}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_9O_4^+\,HCl//\,Cl^-\,HCl}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_{11}O_5^+\,HCl//\,Cl^-\,HCl}$	-	-	-
H_2O – HNO_3	$\Delta g_{H_2O//\,HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g_{HNO_3//\,H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g_{H_3O^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-129.7040	-
	$\Delta g_{H_5O_2^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-117.1520	-
	$\Delta g_{H_7O_3^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-104.6000	-
	$\Delta g_{H_9O_4^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-92.0480	-
	$\Delta g_{H_{11}O_5^+//\,NO_3^-}$	-12474.6	-79.4960	-
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\,H_2O//\,NO_3^-\,HNO_3}$	-42676.8	25.2598	-

Système binaire		$\Delta H^o_{298.15K}$	$S^o_{298.15K}$	Cp
		J/mol	*J/mol-K*	*J/mol-K*
$H_2O - HNO_3$	$\Delta g^{exchange}_{H^+\ HNO_3//\ OH^-\ H_2O}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_3O^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_5O_2^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_7O_3^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_9O_4^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H_{11}O_5^+\ HNO_3//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
$HCl - HNO_3$	$\Delta g_{HNO_3//\ HCl}$	-	-	-
	$\Delta g_{HCl//\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\ HCl//\ NO_3^-\ HNO_3}$	-	-	-
	$\Delta g^{exchange}_{H^+\ HNO_3//\ Cl^-\ HCl}$	-	-	-

<u>Remarque :</u> Des termes d'énergie de Gibbs d'excès de type Redlich–Kister ont été utilisés pour la partie moléculaire des solutions liquides binaires H_2O – HCl et H_2O – HNO_3 (voir le Tableau 5.1 du Chapitre 5).