



Olivier Diat, Jean-François Dufrêche, Agnès Grandjean,
Daniel Meyer, Serguei Nikitenko, Stéphane Pellet-Rostaing
Thomas Zemb

Cours de chimie séparative



2009-2010



Plan de cours (I)

Energétique de la chimie séparative entre phases liquides (*Thomas Zemb*)

Modélisation mésoscopique d'une interface liquide-liquide (*Jean-François Dufrêche*)

Pression osmotique de systèmes chargés ou à reconnaissance ionique (*Thomas Zemb*)

Interaction électrostatique en phase liquide et près d'une interface et pressions osmotiques (*Jean-François Dufrêche*)

Une mise en évidence de l'interaction de van der Waals dans un système séparatif sans complexation (*Thomas Zemb*)

Interaction de van der Waals et forces de dispersion (*Jean-François Dufrêche*)

Pressions de vapeur dans des solvants : cas des extractants (*Thomas Zemb*)

Le mésoscopique des années 50 : DLVO et ses problèmes de cohérence (*Jean-François Dufrêche*)

Les forces d'hydratation : mythe ou réalité ? (*Thomas Zemb*)

Transition de phases dans les verres (*Agnès Grandjean*)

Transparents/notes de cours transmis aux inscrits



Plan de cours (II)

Effet des ultra-sons sur l'interface liquide-solide (*Serguei Nikitenko*)

Les bases de l'électro-cinétique : mobilité électrophorétique

(*Jean-François Dufrêche*)

La « bataille pour l'eau » la déplétion des solutés et l'instabilité (*Thomas Zemb*)

La pression osmotique (systèmes neutres et chargés) et les forces de déplétion (*Jean-François Dufrêche*)

Caractérisation de fluides complexes par diffusion micelles, microémulsions, gels de polymères, membranes (*Olivier Diat*)

Vision Smoluchowski du transport des espèces (*Jean-François Dufrêche*)

Progrès récents dans la chimie moléculaire des actinides (*Daniel Meyer*)

Structure électronique des éléments de transition 5f. (*Daniel Meyer*)

Actinide : des l'ion à la nanoparticule (*Daniel Meyer*)

Vision Smoluchovski de la cinétique chimie entre nanoparticules et colloïdes (*Jean-François Dufrêche*)

Energie de courbure dans les films flexibles : diagrammes de phases (*Thomas Zemb*)

Agrégation de nanoparticules : facteurs de forme, facteurs de structure théoriques et information contenue dans ces termes (*Olivier Diat*)

La séparation isotopique par voie chimique : les observations sont-elles confrontables aux théories ?
(*Stéphane Pellet-Rostaing*)

Théorie de la séparation isotopique par complexation : au-delà de Bodenhause ? (Orateur à définir)

Transparents/notes de cours transmis aux inscrits



I- Energétique de la chimie séparative entre phases liquides

$$0.6 \text{ kcal/mole} = 1kT/\text{particule} = 2,5 \text{ kJ/mole}$$

$$T > \tau . \exp (U/kT)$$

..une approche « nanosciences »

Eléments à séparer

1																	2
H																	He
3	4																
Li	Be																
11	12																
Na	Mg																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88		104	105	106	107	108	109	110								
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun								
LANTHANIDES		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ACTINIDES		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

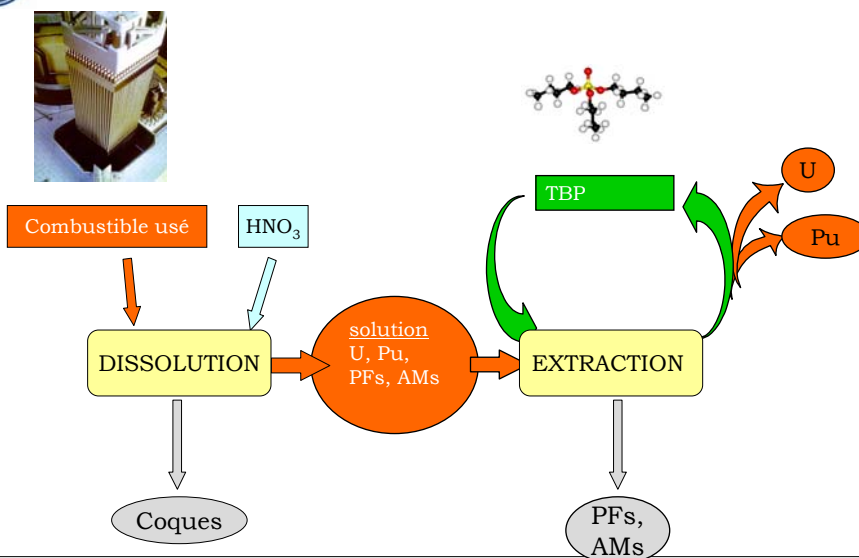
 TRANSURANIICS
 FISSION PRODUCTS

 ACTIVATION PRODUCTS
 FISSION AND ACTIVATION PRODUCTS

Source: monographies DEN



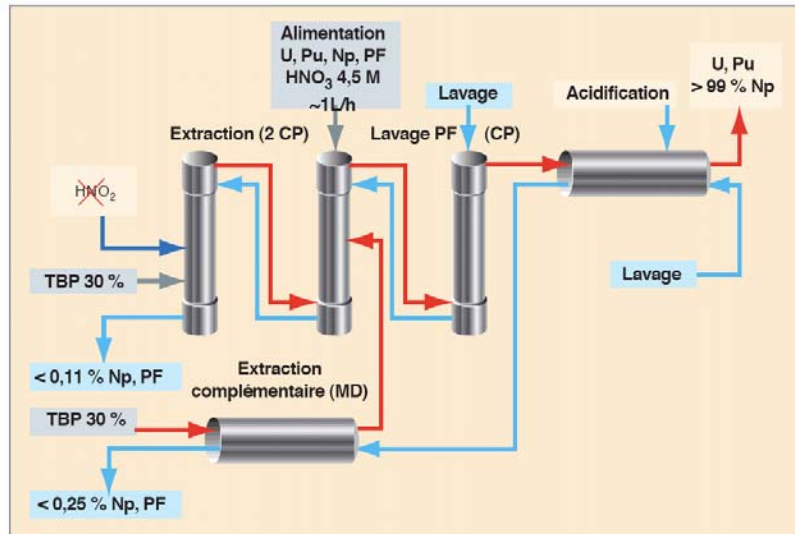
Cycle de principe: RM, W/O ME, EME...



K. Osseo-Asare, *Adv. Colloid Interface Sci.* 37 (1991) 123



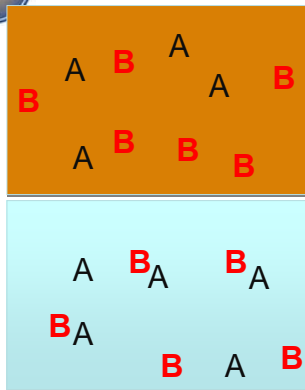
Séparation par étapes successifs



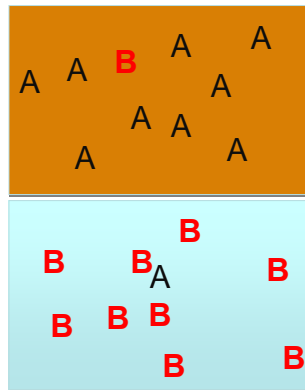
7



Coût entropique idéal de la séparation



x_r

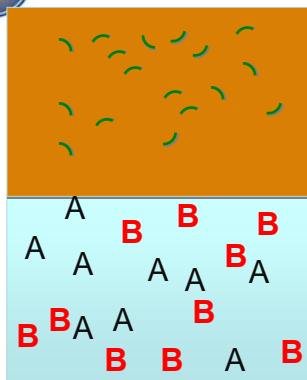


$$G = G_0 + RT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad G = G_0 + \frac{RT}{2}(x_r \ln x_r + (1-x_r) \ln(1-x_r)) + \frac{RT}{2}(x_p \ln x_p + (1-x_p) \ln(1-x_p))$$

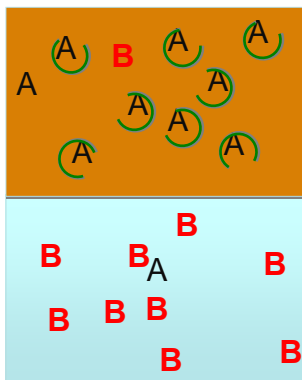
$$x = 0,5 \text{ vers } x_{\text{riche}} = 0,9 \text{ et } x_{\text{pauvre}} = 0,1 \Rightarrow \text{Coût} = 1 \text{ kJ/mole}$$



Entropie cachée de l'extraction liquide-liquide



$$-TS = RT(x_{ex} \ln x_{ex})$$

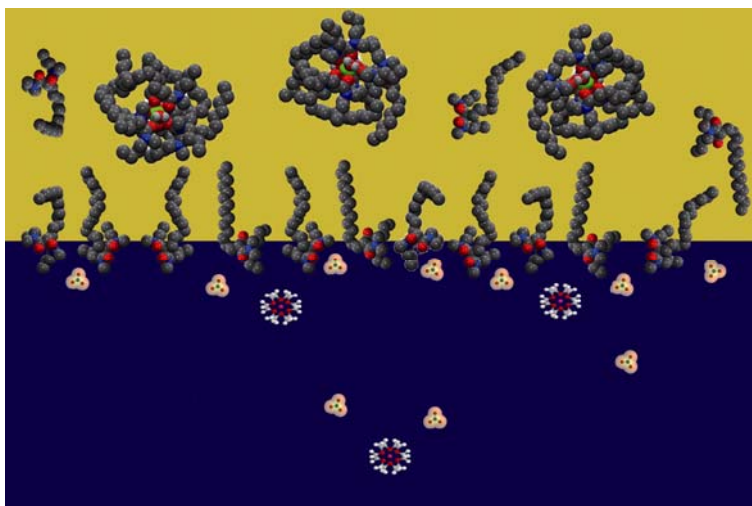


$$-TS = +RT \frac{x_{ex}}{n_{agg}} (\ln x_{agg} - \log n_{agg})$$

1 mole qui se transforme en trimères => Coût = 2 kJ/mole



Une séparation liquide-liquide réelle



Modèles d'agrégats sous contraintes (Ph. Guilhaud)



$$K_{\text{ext}} = \frac{[MX_x L_n]}{[M]^{y_x} [X^-]^x [L]^n} \cdot \frac{1}{\gamma_{M^{y_x}} \gamma_{X^-^x}} \cdot \frac{\gamma_{MX_x L_n}}{\gamma_L^n} = D_M \frac{1}{[L]^n} \cdot cste$$

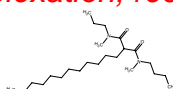
Solutions idéales, pas d'agrégation,
dosage en dilué, avec un "sel de fond" :

$$\log K' = - \frac{\Delta H'}{R} \times \frac{1}{T} + \text{cste}$$

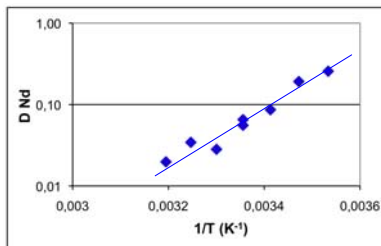
Avantage: peut se comparer à la calorimétrie de mélange (en milieu homogène ?).

L. Berthon, M C Charbonnel et al.,

Bilan : décomplexation, recomplexation, aggrégation



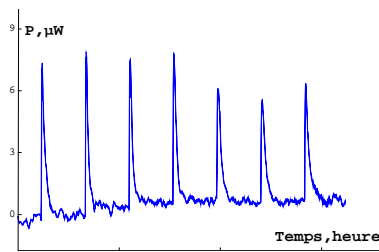
Relation Van't Hoff



DMDBTDMA 0,5 mol.L⁻¹ dans le
dodécane [Nd]_{init} = 0,1 mol.L⁻¹ dans
NaNO₃ 2,2 mol.L⁻¹ 10 à 40°C

$$\Delta H = -63 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Calorimétrie de mélange



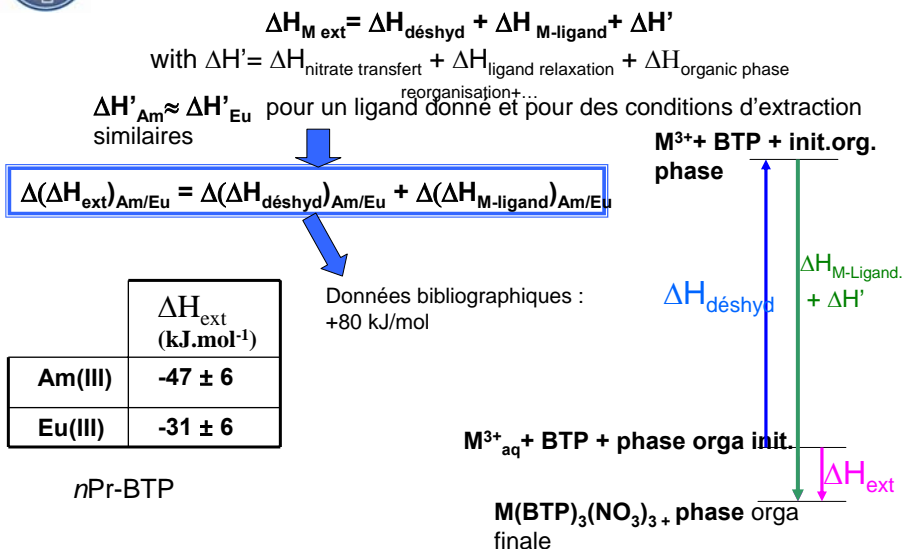
Injection 5 μ L DMBDTMA – dodécane
dans 0,8 mL Nd 0,1 mol.L⁻¹ – NaNO₃.
25°C

$$\Delta H = -62 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

J L Flandin, M C Charbonnel et al.



Exemple: Sélectivité de l'extraction Am(III)/Eu(III) (BTP)



M C Charbonnel et al.

13



Energie de Born d'un ion dans une phase solvant

Longueur de Bjerrum: $L_{Bjerrum} = q / (4 \pi \epsilon \epsilon_0) = 0.7 \text{ nm (eau)}$

Longueur de Gouy-Chapmann

$$L_{GC} = 1 / (2 \pi L_{Bjerrum} \cdot \sigma) = \{\text{diamètre_des_ions}\}$$

Longueur d'écran $l = 1 / \kappa = \sqrt{\rho \cdot q^2 \cdot z_i^2 / \epsilon_0 \cdot kT} = \{3 \text{ nm} \cdot 10^{-2} M\}$

Près d'une surface chargée: relation de Grahame

$$\sigma = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \kappa \cdot \psi_0 = \{ \text{charge} / \text{nm}^2, 1M \Rightarrow 60 \text{ mV} : 2kT \}$$

Importance de la solubilité des sels dans les huiles avec traces d'eau en co-solvant

J. Israelachvili « Intermolecular and surface forces »

14



Energie d'hydratation dans la phase aqueuse

Premiers voisins :

Table 3.1 – Metal ion to oxygen distances (Å) in aqua-cations

	Aqueous solutions		Crystal hydrates	Ionic radii
	X-ray diffra.	EXAFS		
Li^+			1.93-1.95	0.86
Na^+	2.40		2.38	1.16
K^+	2.87-2.93		2.70	1.52
Ag^+	2.43	2.31-2.46		1.29
Mg^{2+}	2.10		2.01	0.86
Ca^{2+}	2.40		2.39-2.46	1.14
Cr^{3+}	2.07-2.30			
Mn^{2+}	2.20	2.18	2.00-2.18	0.96
Fe^{2+}	2.12	2.11	1.99-2.18	0.91
Co^{2+}	2.08	2.05	1.93-2.12	0.88
Ni^{2+}	2.04	2.05-2.17	2.02-2.11	0.84
Cu^{2+}	1.94-2.43	1.93	1.93-2.10	0.87
Zn^{2+}	2.08-2.13	1.94	2.08-2.14	0.89
Cd^{2+}	2.31		2.24-2.31	1.09
Hg^{2+}	2.41		2.24-2.34	1.16
Al^{3+}	1.87-1.90		1.87	0.69
Fe^{3+}	2.13		2.13	0.98
Cr^{3+}	1.94	1.98	2.05	0.76
Fe^{3+}	2.03	1.99	2.00-2.20	0.79
Rh^{3+}	2.04-2.07		2.00-2.10	0.87
Ce^{3+}	2.31		2.48-2.60	1.19
Nd^{3+}	2.31		2.47-2.51	1.24
Dy^{3+}	2.40		2.38	1.05
La^{3+}	2.42		2.39	1.24

$DH = 2000 \text{ à } 4000 \text{ kJ/mole}$

Couches suivantes :

Les ions en présence sont en compétition pour l'eau des couches d'hydratation

Calcul des coefficients d'activité : cf cours JFD

15



Ion dans l'eau : cosmotrope/chaotrope

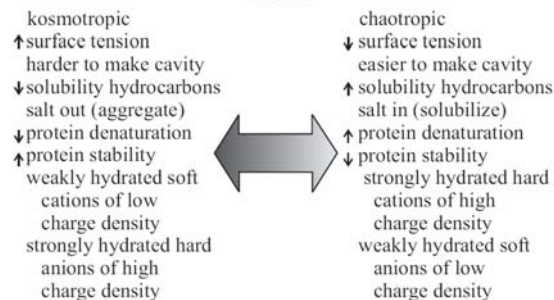
HOFMEISTER SERIES

Cations

$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ NH_4^+ Cs^+ Rb^+ K^+ Na^+ Li^+ Mg^{2+} Ca^{2+}

Anions

SO_4^{2-} HPO_4^{2-} OAc^- cit^- OH^- Cl^- Br^- NO_3^- ClO_3^- BF_4^- I^- ClO_4^- SCN^- PF_6^-



Hydratation plus chaotrope/cosmotrope

(Réf: Y. Marcus + K. Collins, W. Kunz, P. Jungwirth, R.R. Netz...)



Les agrégats sont des colloïdes « nano-x »

PAIR INTERACTION

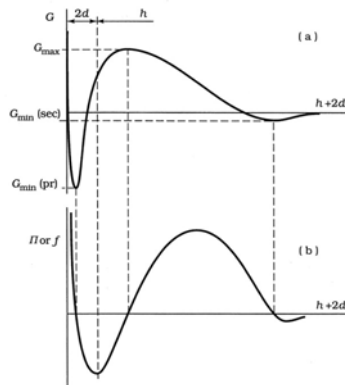
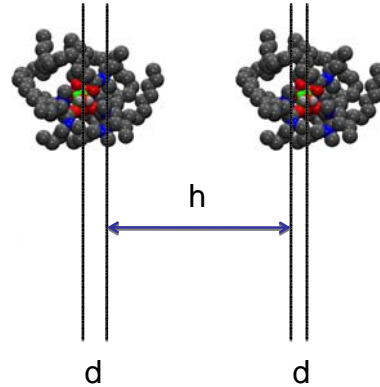


Figure 3.41. General nature of DLVOE homo-interaction curves. Top, Gibbs energy; bottom, disjoining pressure or force. h is the distance between the two outer Helmholtz planes. The distance between touching surface atoms is $h+2d$. The steep ascent for $(h+2d) \rightarrow 0$ is the Born repulsion between surface atoms; its range is less than 0.1 nm. This repulsion also occurs across a vacuum. The increase with decreasing $(h+2d)$ of Π , or f , below $h=0$ sketches G_{solvent} ; d is about 0.3 nm, depending on the nature of the solvent.

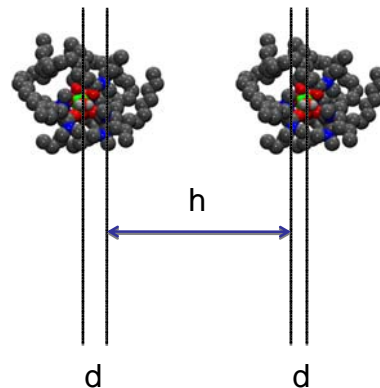
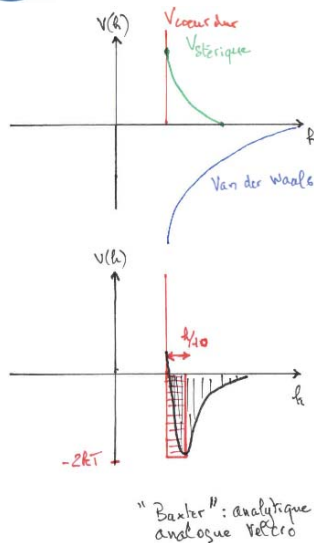


En pratique: $h \neq 4\text{nm}$
 $2d = 1\text{nm}$

Cas pratiques: Kruyt, Lyklema, Hunter-Napper-Israelachvili-Ninham...



Les agrégats sont des colloïdes « nano-x »



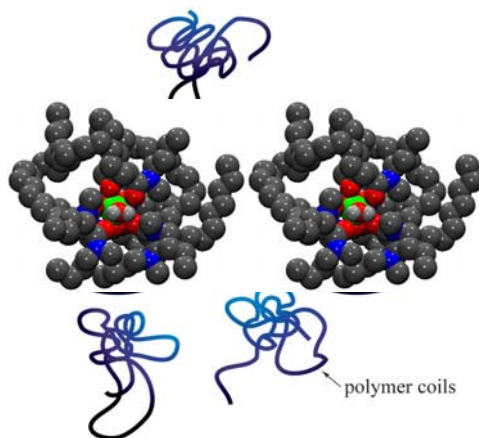
En pratique: $h \neq 4\text{nm}$
 $2d = 1\text{nm}$

Ce type de potentiel-bilan permet de prédire les courbes de troisième phase
 En fonction de l'extractant-acidité-sel de fond... (F. Testard et al.)



Ne pas oublier la déplétion par le solvant

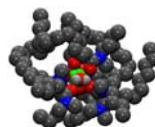
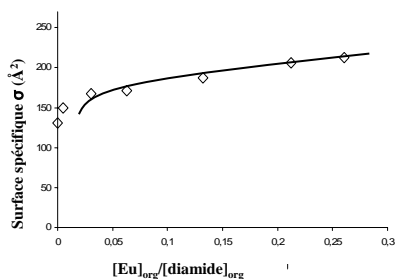
Non-adsorbing polymer can also influence colloid stability



Attention à l'énergie ES du cœur en raison des charges partielles ! (PG)



Equation d'état « latérale » à prendre en compte



Application numérique:

Enthalpie:

Incrément d'aire huile-polaire

20 mJ/m²

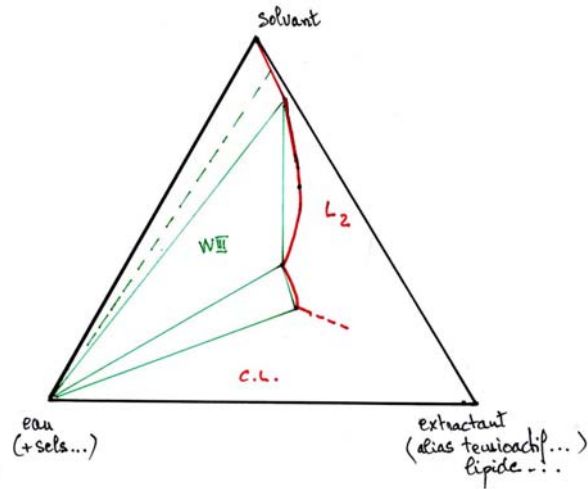
0,5 nm²/molécule par ion extrait

25 kT/ion extrait !

Aire par molécule: minimise la fonction $G(a)$, tension nulle



Extraction : diagramme de phases



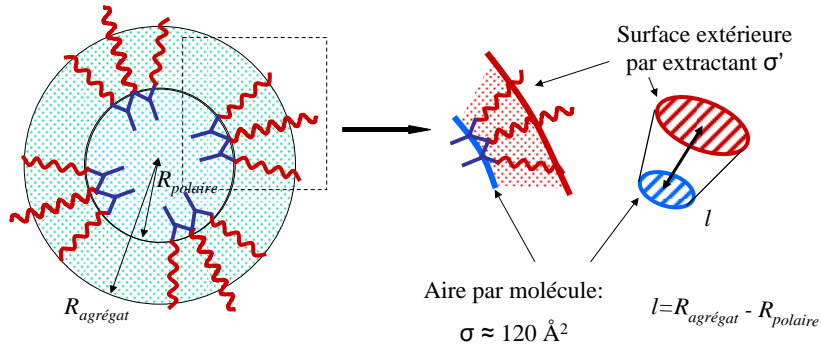
Y. Chevalier et Th. Z. Reports in Progress in Physics (1991)



courbure d'un film très hydrophobe

Paramètre de packing p
pour un extractant dans un agrégat

$$P = \frac{V(N_{agg}, ions)}{\sigma \cdot (R_{agrégat} - R_{polaire})}$$

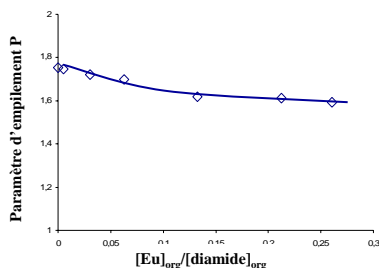
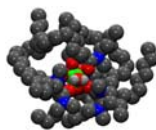


Energie de courbure associée :

$$F = \frac{1}{2} K^* (p - p_0)^2$$



Bilan d'énergie de courbure du film



Application numérique:

Le film se *déplie* quand l'ion est extrait

Estimation approximative

$P_0 = 2$

$F = 1 \text{ kT}$

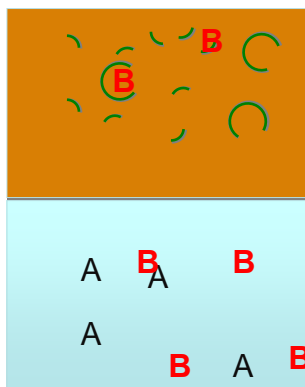
0,5 kT/ion par ion extrait TBP

Mais beaucoup plus si chaînes longues

Energie de courbure du film d'extractant : $F = \frac{1}{2} K^* (p - p_0)^2$



Gaz parfait s'adsorbant sur une surface active



Séparation: ions ayant des affinités différentes pour interface divisée dispersée dans le solvant, externe au réservoir initial.



Adsorption de M^{n+} est une somme d'isothermes

Chaque diamide est un site d'adsorption possible

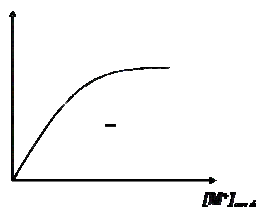
Σ : la surface interne au solvant offerte par molécule -mesurable

rX , neutrons- :

$$\Sigma = [Extractant] * \sigma$$

Somme d'isothermes de Langmuir (en compétition):

$$\theta_X = \frac{M_{ad,X}}{M_{ad,max,X}} = \frac{M_{org,eq,X}}{N * [Extractant]_{org,eq,X}} = \frac{K_{ad,X} M_{aq,eq}}{1 + K_{ad,X} M_{aq,eq}}$$



avec θ_X : le taux d'occupation

et $K_{ad,X}$: la constante liée à l'état d'adsorption X.

Spéciation supramoléculaire nécessaire:

$$[M]_{tot,org} = [monomers] * \theta_{mono} + N_{agg} * [aggregates] * \theta_{agg}$$

Fabienne Testard et al: Liquid-liquid extraction: An adsorption isotherm at a divided interface ? Comptes Rendus Chimie (2007), 10(10-11), 1034-1041.

25



Vision mésoscopique: isotherme

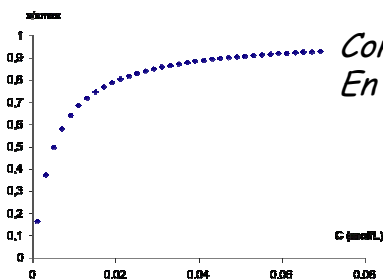
Isotherme d'adsorption de type Langmuir

$$\frac{x}{x_{max}} = \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C}$$

Avec C la concentration du soluté libre dans la solution (ie non adsorbé)

x la fraction molaire de soluté adsorbé

x_{max} , le rapport molaire max à la saturation



Conversion d'une constante de réaction
En énergie interfaciale :

$$K_{ads} = S.p.e^{-\frac{DG}{RT}}$$

Livre Adamson et Gast



Adsorption isotherm of the aggregates $N_{agg} = 4.4$

[DMD] = 0.5 M contacted $LiNO_3/Eu(NO_3)_3$ (0.01 to 0.5 M)

$$\theta_{agg} = \frac{[Eu]_{org,eq,agg}}{4.4 * [aggregates]_{org,eq}}$$

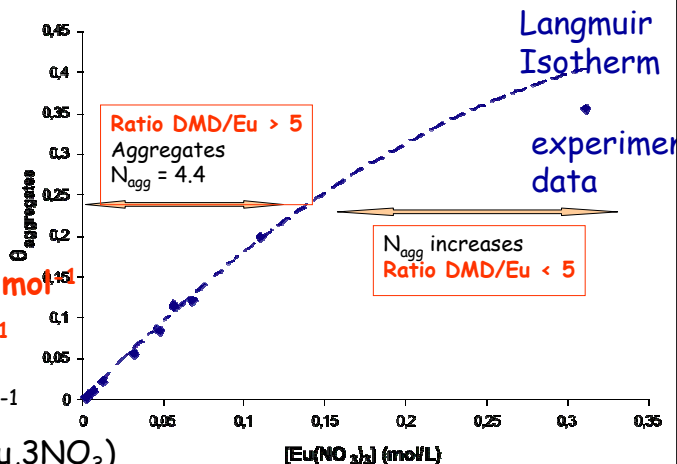
obtained taking into account the speciation

$$K_{mono} = 0,0025 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$K_{agg} = 2.2 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -1.95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -0.79 \text{ kT}/(Eu, 3NO_3)$$



27



Les sels sont séparés par l'interface

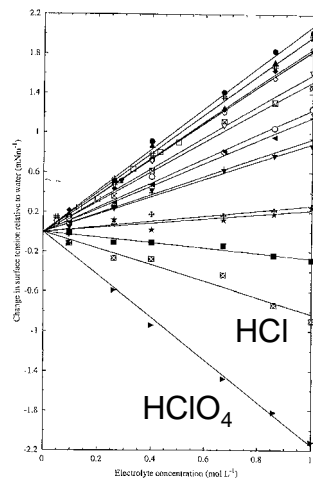
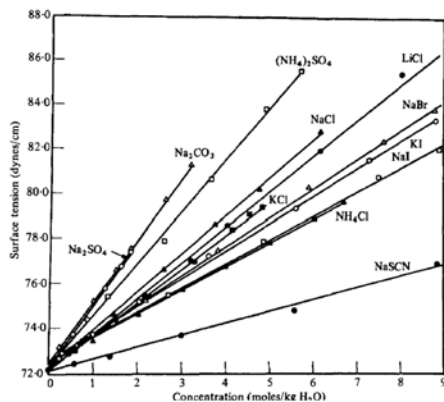


FIG. 3. Effect of electrolyte concentration on the change in surface tension relative to water for 1:1 electrolytes. Bubble interval, 1.5 s. Experimental error in data points is $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$. HCl (●), LiCl (▲), NaCl (●), KCl (●), CsCl (●), NaF (○), NaI (○), NH₄Cl (○), NaBr (○), RNO₃ (●), (CH₃)₂NCl (○), NH₄NO₃ (●), HClO₄ (●), NaClO₄ (●), LiClO₄ (●), NaClO₄ (●), KOH (●).

Jarvis and Scherman, *J.Phys.Chem.* 72, 77 (1968)

Weissenborn, P. K.; Pugh, R. J. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 184, 550.



Interprétation en énergie d'adsorption, déplétion eau-air

Loi de Gibbs: $\Gamma(\text{mol}/\text{m}^2) = \left(\frac{-1}{RT} \right) \cdot \frac{\partial \gamma(N/\text{m})}{\partial \ln c}$

Application numérique :

2. 10^{-6} mole/m²

Epaisseur GC 0.5 nm

interface : 4 mole/dm³

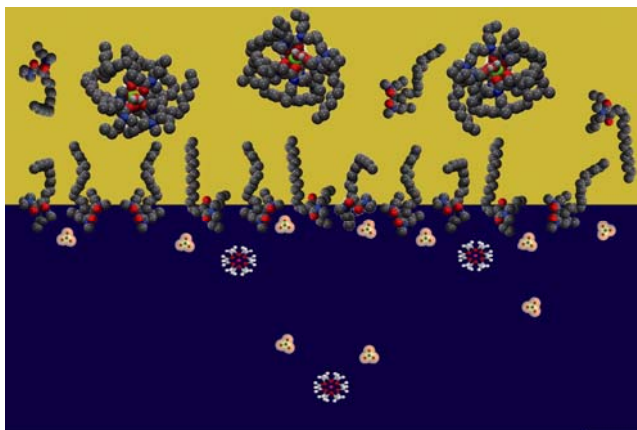
solvant : 1 mole/dm³

Exp (Boltzmann) = 4/1 => DG = +/-1,5 kT ion/interface

29



La paire d'ions extrait nucléée des agrégats !



Application numérique: sans ions cmc : 0.15 M,
avec HNO₃ 2M: cmc=0.05 M
theta= 0.5 => DG = 0,5 kT/extractant

Variation de la cmc avec l'ion extrait (Ch. Dejugnat et al.- non publié)



Energétique aux interfaces neutres: $D1kT=S=3$

Complexation de l'ion par eau : $H = 2000 \text{ kT}$

Dé-complexation + Re-complexation par (Extractant) :

$H = -60 \text{ kT}$, $DG = -5 \text{ kT}$?

Energie de Born paire d'ion dans le cœur: 50 kT

Contact polaire/apolaire : 25 kT

Effet Hofmeister : 1 kT

Agrégation de l'Extractant : 3 kT en H et 3 kT en TS

Variation de courbure, énergie élastique : 0.5 kT

Interaction/agrégat : 0.5 kT

Nucléation d'agrégat : 0.5 kT

Bilan énergie libre isotherme d'adsorption : -1 kT

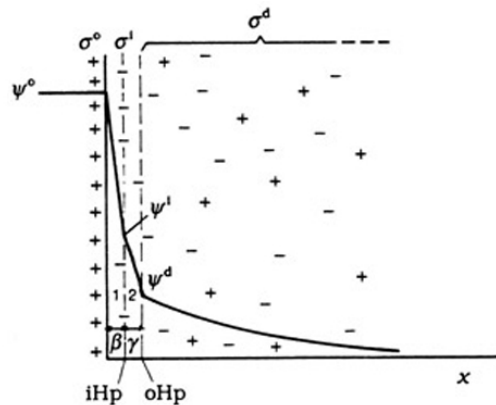
Démarche similaire miscibilité/solubilité polymères, formulations cristaux liquides, mélanges de colloïdes ...



Cinétique ?

Cinétique contrôlée par:

*Ion près d'une interface macroscopique
chargée par les autres ions*



Ref: Overbeck, Lyklema, Belloni, Netz ...



Objectif : Prédire des K_d (T , c , pH , autres ions)

Comparaison BATPs et iPr-BTP

