



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/note 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 Bodenhausen ? (Orateur à définir)

Transparents/notes de cours transmis aux inscrits



I- Energétique de la chimie séparative entre phases liquides

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

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

..une approche « nanosciences »



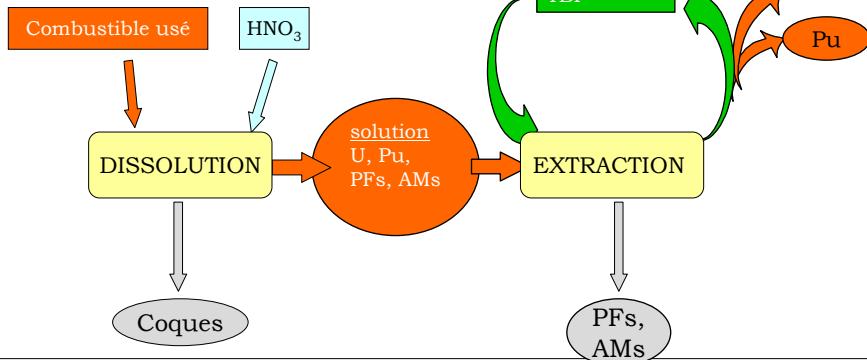
Eléments à séparer

1 H																			2 He		
3 Li	4 Be																				
11 Na	12 Mg											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	An	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun												
LANTHANIDES																					
ACTINIDES																					
[TRANSURANIICS]																					
[FISSION PRODUCTS]																					
[ACTIVATION PRODUCTS]																					
[FISSION AND ACTIVATION PRODUCTS]																					

Source: monographies DEN



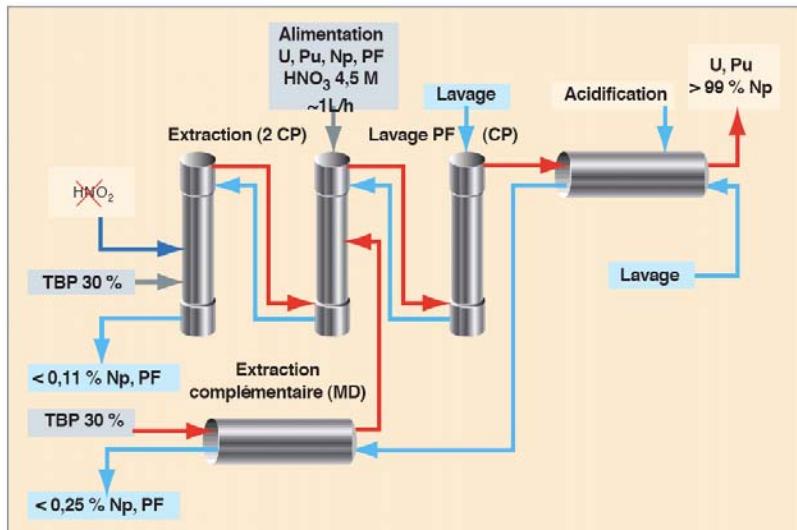
Cycle de principe: RM, W/O ME, EME...



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



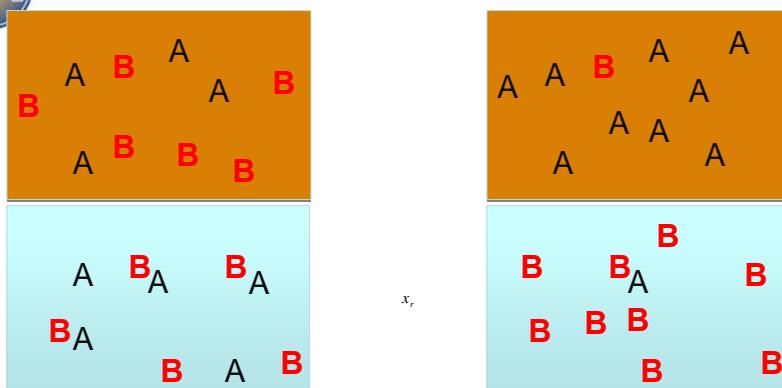
Séparation par étages successifs



7



Cout entropique idéal de la séparation

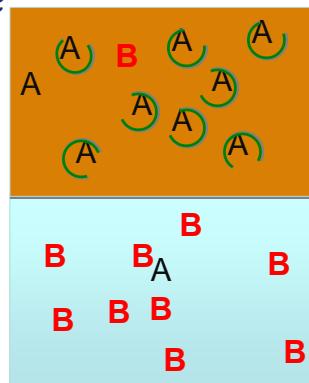
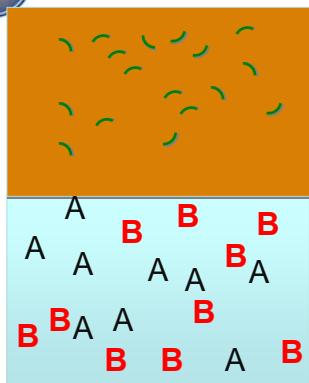


$$G = G_0 + RT \left(x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right) \quad G = G_0 + \frac{RT}{2} \left(x_r \ln x_r + (1-x_r) \ln (1-x_r) \right) + \frac{RT}{2} \left(x_p \ln x_p + (1-x_p) \ln (1-x_p) \right)$$

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



Entropie cachée de l'extraction liquide-liquide



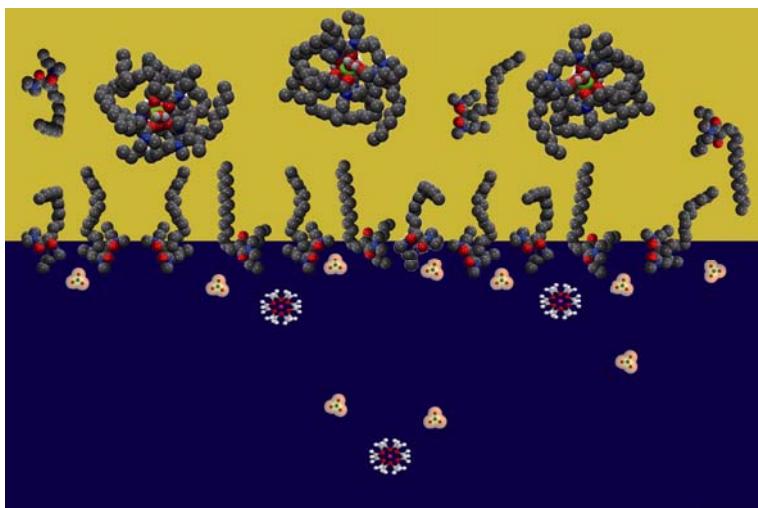
$$-TS = R\mathcal{I}(x_{ex} \ln x_{ex})$$

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

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



Une séparation liquide-liquide réelle



Modèles d'agrégats sous contraintes (Ph. Guilbaud)



Une réaction moléculaire prépondérante



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

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

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

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

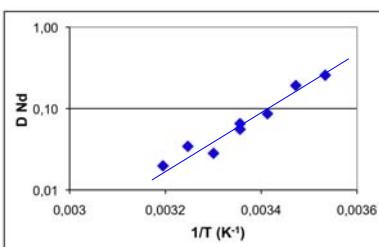
L. Berthon, M C Charbonnel et al.,₁₁



Une réaction moléculaire supposée prépondérante

Bilan : décomplexation, recomplexation, aggrégation

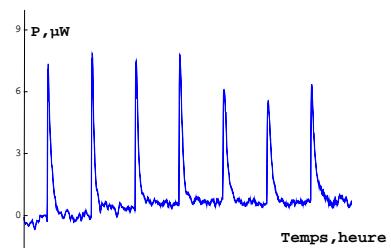
Relation Van't Hoff



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 5μL DMDBTDMA – 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. ₁₂



Exemple: Sélectivité de l'extraction AmIII/EuIII (BTP)

$$\Delta H_{M \text{ ext}} = \Delta H_{\text{deshyd}} + \Delta H_{M\text{-ligand}} + \Delta H'$$

with $\Delta H' = \Delta H_{\text{nitrate transfert}} + \Delta H_{\text{ligand relaxation}} + \Delta H_{\text{organic phase}}$

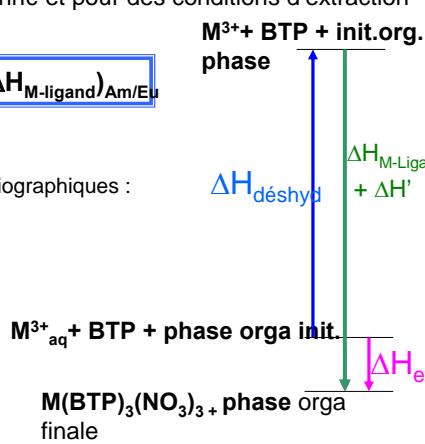
$\Delta H'_{\text{Am}} \approx \Delta H'_{\text{Eu}}$ pour un ligand donné et pour des conditions d'extraction similaires

$$\Delta(\Delta H_{\text{ext}})_{\text{Am/Eu}} = \Delta(\Delta H_{\text{deshyd}})_{\text{Am/Eu}} + \Delta(\Delta H_{M\text{-ligand}})_{\text{Am/Eu}}$$

	ΔH_{ext} (kJ.mol ⁻¹)
Am(III)	-47 ± 6
Eu(III)	-31 ± 6

nPr-BTP

Données bibliographiques :
+80 kJ/mol



M C Charbonnel et al.

13



Energie de Born d'un ion dans une phase solvant

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

Longueur de Gouy-Chapmann

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

$$\text{Longueur d'écran } l = 1/\kappa = \sqrt{\rho q^2 z_i^2 / \epsilon_0 \cdot \epsilon k T} = \{3 \text{ nm} \cdot 10^{-2} M\}$$

Près d'une surface chargée: relation de Grahame

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

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 (\AA) in aqua-cations

Metal ion	Aqueous solution		Neutron diffra.	Crystal hydrates	Ionic radius
	X-ray diffra.	EXAFS			
Li^+	1.93-1.95		1.93-1.98	0.98	0.68
Na^+	2.46		2.50	2.35-2.52	1.16
K^+	2.82-2.92		2.70	2.67-3.22	1.52
Ag^+	2.43	2.33-2.46			1.29
Mg^{2+}	2.10			2.0-2.14	0.86
Ca^{2+}	2.46		2.39-2.46	2.30-2.49	1.14
Cr^{3+}	2.07-2.30				
Mn^{2+}	2.17	2.18		2.00-2.18	0.96
Fe^{2+}	2.17	2.11		1.99-2.08	0.91
Co^{2+}	2.08	2.08		1.93-2.12	0.88
Ni^{2+}	2.04	2.05-2.12	2.07-2.10	2.02-2.11	0.84
Cu^{2+}	1.94-2.43	1.95 ^a	1.95-2.63	1.93-2.06 ^b	0.87
Zn^{2+}	2.08-2.37	1.94		2.08-2.14	0.89
Cd^{2+}	2.31			2.24-2.31	1.09
Hg^{2+}	2.31			2.28-2.4	1.56
Al^{3+}	1.83-1.90			1.89	0.63
Li^{3+}	2.15			2.23	0.94
Cr^{3+}	1.84	1.98		2.10	0.76
Fe^{3+}	2.03	1.99		2.04-2.20	0.79
Rb^{3+}	2.05-2.07			2.09-2.10	0.85
Ce^{3+}	2.35			2.45-2.60	1.79
Nd^{3+}	2.51		2.48	2.47-2.51	1.74
Dy^{3+}	2.46	2.37		2.38	1.05
U^{4+}	2.42			2.56	1.4

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

Couches suivantes :

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

Calcul des coefficients d'activité : cf cours JFD

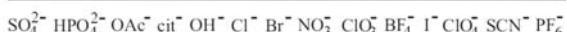
15



Ion dans l'eau : cosmotrope/chaotrope

HOFMEISTER SERIES

Cations



Anions

kosmotropic	chaotropic
↑ surface tension	↓ surface tension
harder to make cavity	easier to make cavity
↓ solubility hydrocarbons	↑ solubility hydrocarbons
salt out (aggregate)	salt in (solubilize)
↓ protein denaturation	↑ protein denaturation
↑ protein stability	↓ protein stability
weakly hydrated soft cations of low charge density	strongly hydrated hard cations of high charge density
strongly hydrated hard anions of high charge density	weakly hydrated soft anions of low charge density



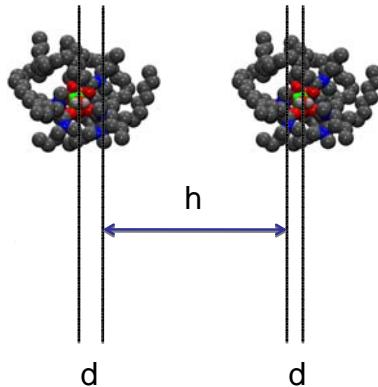
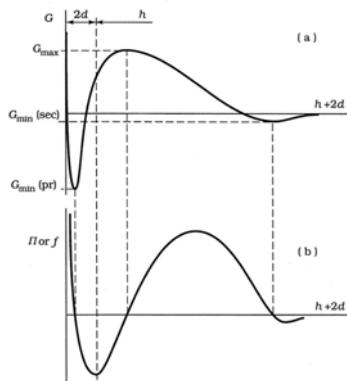
Hydratation plus chaotrope/cosmotrope

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



Les agrégats sont des colloïdes « nano-x »

PAIR INTERACTION



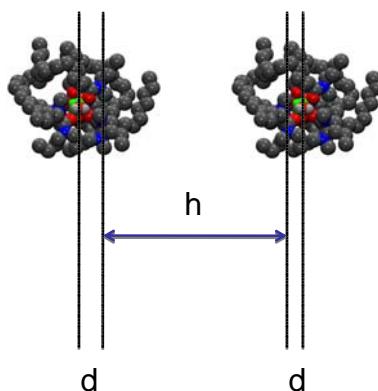
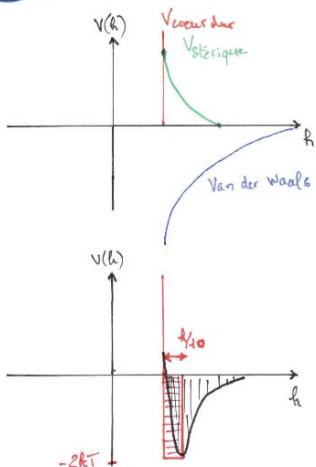
En pratique: $h \neq 4\text{nm}$
 $2d = 1\text{nm}$

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 the surfaces is $h + 2d$. The steep ascent for $(h + 2d) \rightarrow 0$ is the Born repulsion between touching surface atoms; its range is less than 0.1 nm. This repulsion also occurs across a vacuum. The increase with decreasing $(h + 2d)$ of f , or f , below $h = 0$ sketches $G_{\text{solv},\text{atm}}$: d is about 0.3 nm, depending on the nature of the solvent.

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



Les agrégats sont des colloïdes « nano-x »



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

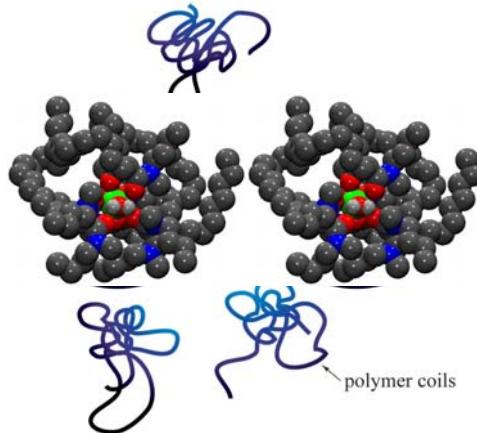
“Baxter” : analytique
analogique VdW

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

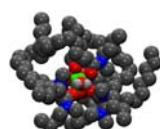
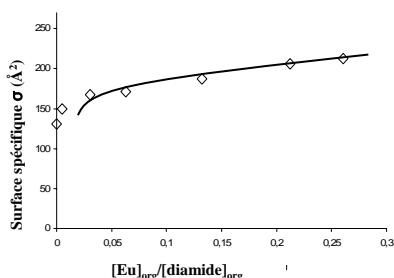
Non-adsorbing polymer can also influence colloid stability



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



Equation d'état « latérale » à prendre en compte



Application numérique:

Enthalpie:

Incrémentation d'aire huile-polaire

20 mJ/m²

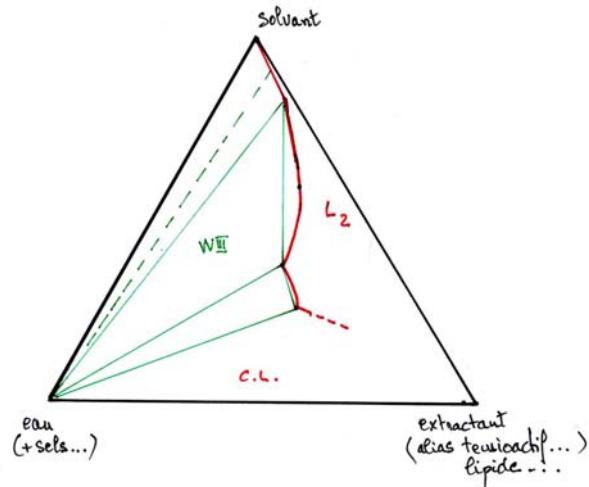
0,5 nm²/molécule par ion extrait

25 kT/ion extrait !

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



Extraction : diagramme de phases



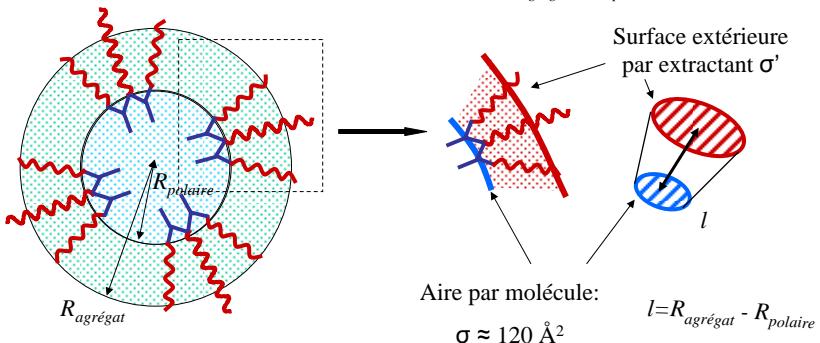
Y. Chevalier et Th. Z. Reports in Progress in Physics (1991)



courbure d'un film très hydrophobe

Paramètre de packing p
pour un extractant dans un agrégat

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

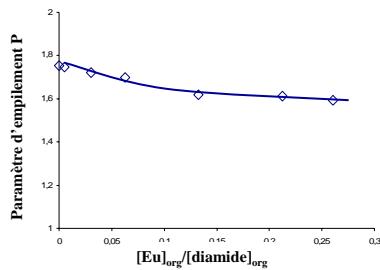
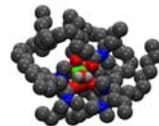


Energie de courbure associée :

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



Bilan d'énergie de courbure du film



Application numérique:

Le film se déplie quand l'ion est extrait

Estimation approxiative

$$P_0 = 2$$

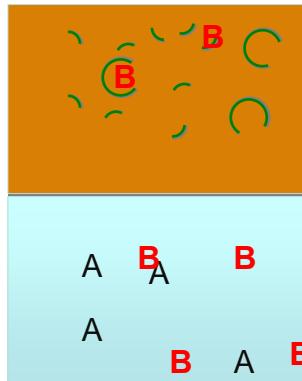
$$F = 1 \text{ kT}$$

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

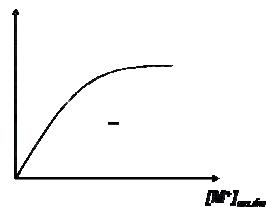
Chaque diamide est un site d'adsorption possible

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

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

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

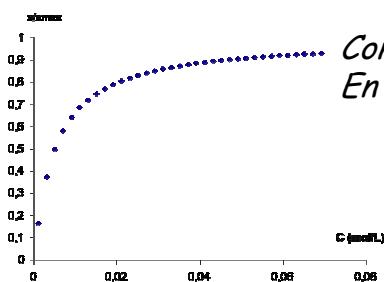


Vision mésoscopique: isotherme

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 :

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

Livre Adamson et Gast



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

$[DMD] = 0.5 \text{ M}$ contacted $\text{LiNO}_3/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.01 to 0.5 M)

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

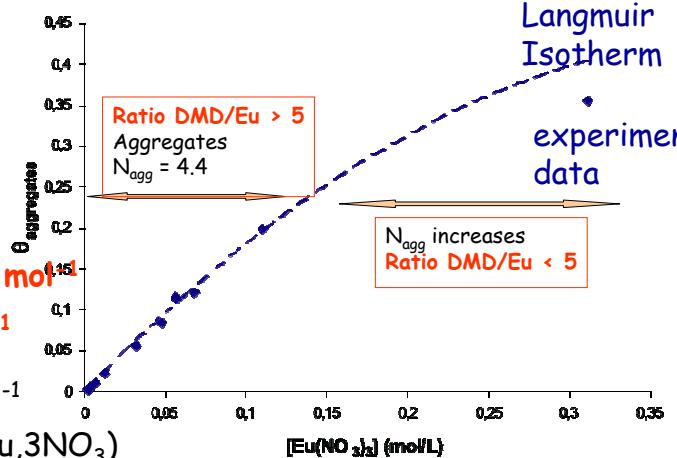
obtained taking into account the speciation

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

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

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

$$\Delta G^\circ = -0.79 \text{ kT}/(\text{Eu}, 3\text{NO}_3)$$



27



Les sels sont séparés par l'interface

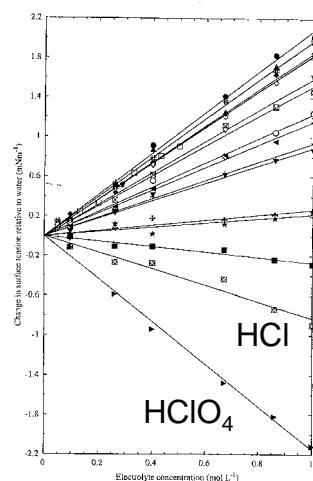
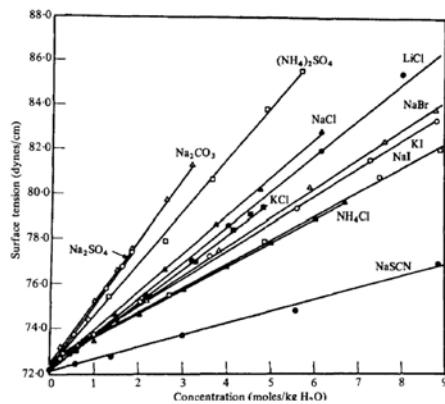


FIG. 3. Effect of electrolyte concentration on the change in surface tension relative to water for 1:1 electrolytes. Bubble interface, 1:1. Experimental error in data points is $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$. HCl (■), LiCl (▲), NaCl (●), KCl (◆), CsCl (○), NaF (△), NaI (○), NH4Cl (▽), NaBr (◊), HNO3 (▲), (CH3)2NCl (—), NH4NO3 (◀), HClO4 (▶), NaClO4 (▼), LiClO4 (◊), NaClO3 (★), KOH (○).

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

Weissenborn, P. K.; Pugh, R. J. J. *Col I. Int. Sci.* 1996, 184, 550



Interprétation en énergie d'adsorption, dépletion eau-air

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

Application numérique :

2. 10^{-6} mole/m²

Epaisseur GC 0.5 nm

interface : 4 mole/dm³

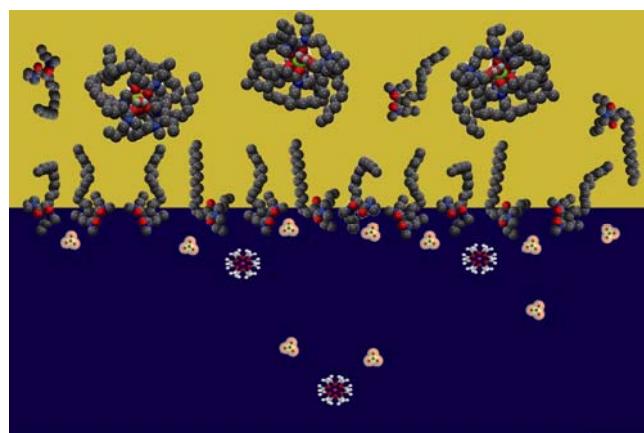
solvant : 1 mole/dm³

Exp (Boltzmann) = 4/1 => $DG = \pm 1.5 \text{ kT ion/interface}$

29



La paire d'ions extrait nucléée des agrégats !



Application numérique: sans ions cmc : 0.15 M,
avec HNO_3 2M: cmc=0.05 M
 $\theta = 0.5 \Rightarrow DG = 0.5 \text{ kT/extractant}$

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



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

Complexation de l'ion par eau : $H = 2000 kT$

Dé-complexation + Re-complexation par (Extractant) :
 $H = -60 kT$, $DG = -5 kT$?

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 : $-1 kT$

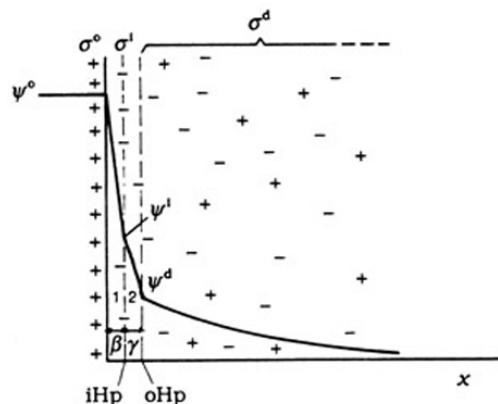
Démarche similaire miscibilité/solubilité polymères, formulations cristaux liquides, mélanges de colloïdes ...



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

