



Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate; influence des ultrasons sur la précipitation

Fabien Baillon

► To cite this version:

Fabien Baillon. Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate; influence des ultrasons sur la précipitation. Génie des procédés. Mines ParisTech - Ecole des mines de Paris, 2002. Français. NNT : 2002ENMP1046 . tel-01857485

HAL Id: tel-01857485

<https://imt-mines-albi.hal.science/tel-01857485>

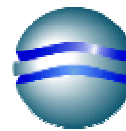
Submitted on 3 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral



ÉCOLE DES MINES
D'ALBI - CARMAUX

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'École des Mines de Paris
Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement par

Fabien BAILLON

Ingénieur ISEN

le 24 janvier 2002
à l'École des Mines d'Albi-Carmaux

**PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DU DIOXYDE DE TITANE :
ANALYSE ET MODÉLISATION DES SOLUTIONS TITANE – SULFATE ;
INFLUENCE DES ULTRASONS SUR LA PRÉCIPITATION.**

Jury :

MM.	R. DAVID	Président
	V. MAYER	Rapporteur
	E. PLASARI	Rapporteur
	F. ESPITALIER	Examinatrice
	A.-M. WILHELM	Examinatrice
	W. FÜRST	Directeur de thèse
	O. LOUISNARD	Examineur
	A. MGAIDI	Examineur
	G. RASKOPF	Invité

Laboratoires d'accueil :

Unité d'Enseignement et de Recherche Chimie et Procédés ~ École Nationale Supérieure de Techniques Avancées
Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés ~ UMR CNRS 2392 ~ École des Mines d'Albi-Carmaux

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 11

1 SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET PRÉCIPITATION..... 15

1.1 Éléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes..... 17

1.1.1 Notions générales..... 17

1.1.2 Équilibre..... 18

1.1.3 Idéalité et grandeurs d'excès dans le cas d'une convention symétrique..... 19

1.1.4 Utilisation d'une convention dissymétrique..... 20

1.1.5 Spécificités des solutions d'électrolytes..... 22

1.1.5.1 Coefficient d'activité moyen..... 22

1.1.5.2 Coefficient osmotique..... 22

1.1.5.3 Force ionique..... 23

1.1.5.4 Grandeurs molaires apparentes..... 23

1.1.5.5 Grandeurs réelles et apparentes..... 23

1.2 Notions générales de précipitation..... 25

1.2.1 Solvants et solubilité..... 26

1.2.2 Changement de phase et écart à l'équilibre..... 28

1.2.3 Sursaturation d'une solution précipitante..... 29

1.2.4 Transitions de phases, polymorphisme..... 30

1.2.5 Nucléation..... 31

1.2.5.1 Nucléation primaire homogène..... 32

1.2.5.2 Nucléation primaire hétérogène..... 34

1.2.5.3 Nucléation secondaire..... 36

1.2.5.4 Cinétique de nucléation..... 37

1.2.6 Croissance..... 38

1.2.6.1 Facteurs influençant la croissance..... 38

1.2.6.2 Cinétiques globales de croissance des cristaux..... 38

1.2.7 Agglomération..... 39

2 ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DU DIOXYDE DE TITANE..... 41

2.1 Généralités concernant le dioxyde de titane..... 43

2.2 Procédés industriels de production du dioxyde de titane..... 46

2.2.1 Le procédé sulfate..... 47

2.2.2 Le procédé chlorure..... 48

2.2.3 Choix technologiques..... 48

2.3	Procédés de précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.....	50
2.3.1	<i>Précurseur de la phase solide.....</i>	<i>50</i>
2.3.2	<i>Procédés d'obtention de dioxyde de titane par hydrolyse thermique.....</i>	<i>51</i>
2.3.3	<i>Modification des procédés de précipitation en vue de l'obtention de nano-particules de dioxyde de titane.....</i>	<i>61</i>
2.4	Structure chimique des solutions de $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.....	65
2.4.1	<i>Détermination de la répartition des espèces au sein des solutions $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.....</i>	<i>65</i>
2.4.1.1	<i>Description de la problématique.....</i>	<i>65</i>
2.4.1.2	<i>Description du système à résoudre.....</i>	<i>66</i>
2.4.1.3	<i>Méthode numérique de résolution.....</i>	<i>66</i>
2.4.2	<i>Complexes de titane en milieu acide.....</i>	<i>67</i>
2.4.2.1	<i>Complexes de titane formés avec des groupements hydroxyles.....</i>	<i>67</i>
2.4.2.2	<i>Quel peut être le précurseur ?.....</i>	<i>73</i>
2.4.3	<i>Complexes de titane en milieu acide, en présence d'ions sulfate.....</i>	<i>73</i>
2.4.4	<i>Étude de cohérence des données bibliographiques.....</i>	<i>83</i>
3	ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU SYSTÈME	
	$H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.....	87
3.1	Méthode d'analyse par spectroscopie Raman.....	89
3.1.1	<i>Généralités.....</i>	<i>89</i>
3.1.2	<i>Mesure de l'intensité en spectroscopie Raman.....</i>	<i>91</i>
3.1.3	<i>Relation entre l'intensité mesurée et la concentration des espèces en solution.....</i>	<i>93</i>
3.1.4	<i>Description de l'appareillage.....</i>	<i>93</i>
3.1.5	<i>Exploitation d'un spectre Raman.....</i>	<i>94</i>
3.1.5.1	<i>Correction de la réponse instrumentale.....</i>	<i>94</i>
3.1.5.2	<i>Modélisation mathématique d'un spectre Raman.....</i>	<i>97</i>
3.1.5.3	<i>Relation Aire-Concentration.....</i>	<i>97</i>
3.2	Données bibliographiques décrivant le système $H_2O - H_2SO_4$.....	98
3.2.1	<i>Études spectroscopiques qualitatives de solutions aqueuses, en présence d'ions sulfate et hydrogènesulfate.....</i>	<i>99</i>
3.2.2	<i>Études spectroscopiques quantitatives de solutions aqueuses d'acide sulfurique.....</i>	<i>101</i>
3.2.3	<i>Analyse critique des études spectroscopiques décrivant le système $H_2O - H_2SO_4$.....</i>	<i>109</i>
3.3	Étude spectroscopique du système $H_2O - H_2SO_4$.....	112
3.3.1	<i>Étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 25°C.....</i>	<i>112</i>

3.3.1.1	<i>Allure des spectres obtenus – choix de la zone spectrale d'étude.</i>	112
3.3.1.2	<i>Détermination des coefficients de réponse.</i>	114
3.3.1.3	<i>Répartition des espèces ioniques en solution à 25°C.</i>	116
3.3.2	<i>Étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique en température.</i>	118
3.3.3	<i>Remarques critiques concernant la méthode employée.</i>	119
3.3.4	<i>Étude complémentaire des solutions aqueuses d'acide sulfurique en température.</i>	120
3.4	Étude spectroscopique du système $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.	123
3.4.1	<i>Étude des solutions $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$ à 25°C.</i>	123
3.4.1.1	<i>Présentation générale de l'étude.</i>	123
3.4.1.2	<i>Description des solutions $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$ étudiées.</i>	124
3.4.1.3	<i>Déconvolution des spectres Raman.</i>	125
3.4.1.4	<i>Identification des pics additionnels dus à la présence de titane en solution.</i>	126
3.4.1.5	<i>Exploitation quantitative des pics identifiés.</i>	128
3.4.1.6	<i>Étude de la complexation des ions titane par les ions sulfate ou hydrogénosulfate.</i>	130
3.4.2	<i>Étude des solutions $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$ en température.</i>	133
4	MODÉLISATION DU SYSTÈME $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.	135
4.1	Revue des modèles thermodynamiques utilisés pour représenter le système $H_2O - H_2SO_4$.	137
4.1.1	<i>Présentation détaillée des modèles utilisés pour la représentation des solutions d'électrolytes.</i>	137
4.1.1.1	<i>Les modèles théoriques.</i>	137
4.1.1.1.1	<i>Le modèle primitif.</i>	137
4.1.1.1.2	<i>Les modèles non primitifs.</i>	140
4.1.1.1.3	<i>Conclusion.</i>	141
4.1.1.2	<i>Les modèles empiriques et semi-empiriques.</i>	142
4.1.1.2.1	<i>Les modèles de phase liquide.</i>	142
4.1.1.2.2	<i>Les modèles d'équation d'état.</i>	150
4.1.2	<i>Les modélisations de solutions aqueuses d'acide sulfurique présentes dans la littérature.</i>	153
4.2	Définition du modèle utilisé pour représenter le système $H_2O - H_2SO_4$.	157
4.2.1	<i>Description de la contribution non-électrolytique.</i>	157
4.2.2	<i>Description de la contribution électrolytique.</i>	158
4.2.3	<i>Dénombrement des paramètres.</i>	159
4.3	Paramètres de représentation du système $H_2O - H_2SO_4$.	162
4.3.1	<i>Loi de mélange de la partie non-électrolytique de l'EOS.</i>	162
4.3.2	<i>Paramètres relatifs aux termes spécifiques aux électrolytes.</i>	163
4.3.3	<i>Paramètres des équilibres.</i>	164

4.4	Constitution de la base de données.....	168
4.4.1	<i>Les solutions aqueuses d'acide sulfurique.....</i>	<i>168</i>
4.4.1.1	<i>Données relatives à la répartition des sulfates.....</i>	<i>169</i>
4.4.1.2	<i>Données de pression.....</i>	<i>172</i>
4.4.1.3	<i>Données de coefficient osmotique.....</i>	<i>174</i>
4.4.1.4	<i>Données de coefficient d'activité.....</i>	<i>177</i>
4.4.2	<i>Les solutions aqueuses d'hydrogenosulfate de métal alcalin.....</i>	<i>181</i>
4.4.3	<i>Les solutions aqueuses de sulfate de métal alcalin.....</i>	<i>181</i>
4.5	Résultats de la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.....	184
4.5.1	<i>Étude des corrélations.....</i>	<i>184</i>
4.5.1.1	<i>Paramètres de corrélations.....</i>	<i>184</i>
4.5.1.2	<i>Effet de tailles ioniques.....</i>	<i>188</i>
4.5.2	<i>Étude des systèmes de sulfates à $25^\circ C$.....</i>	<i>190</i>
4.5.2.1	<i>Irrégularités des systèmes de sulfates.....</i>	<i>190</i>
4.5.2.2	<i>Levée de la corrélation des paramètres d'interactions ioniques W_{ca}.....</i>	<i>191</i>
4.5.2.3	<i>Ajustement de la taille de l'anion SO_4^{2-}.....</i>	<i>192</i>
4.5.3	<i>Étude des systèmes d'hydrogenosulfates à $25^\circ C$.....</i>	<i>193</i>
4.5.4	<i>Étude des systèmes d'acides à $25^\circ C$.....</i>	<i>194</i>
4.5.5	<i>Étude des systèmes $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.....</i>	<i>195</i>
4.5.5.1	<i>Résultats obtenus sans corrélation des paramètres d'interactions anioniques.....</i>	<i>195</i>
4.5.5.2	<i>Résultats obtenus sans aucune corrélation de paramètres anioniques.....</i>	<i>197</i>
4.5.5.3	<i>Conclusion partielle concernant la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.....</i>	<i>202</i>
4.6	Modification de la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.....	203
4.6.1	<i>Positionnement du problème.....</i>	<i>203</i>
4.6.2	<i>Modification du modèle d'équation d'état pour la représentation des solutions d'oxyanions.....</i>	<i>203</i>
4.6.2.1	<i>Nouvelles corrélations reliant les paramètres du modèle aux diamètres solvatés.....</i>	<i>203</i>
4.6.2.2	<i>Corrélation entre covolumes et diamètres ioniques.....</i>	<i>204</i>
4.6.2.3	<i>Corrélation entre paramètres d'interactions ioniques et diamètres ioniques.....</i>	<i>204</i>
4.6.3	<i>Représentation prédictive des systèmes de sulfates et d'hydrogenosulfates à $25^\circ C$.....</i>	<i>206</i>
4.6.3.1	<i>Ajustement du diamètre solvaté de l'anion sulfate.....</i>	<i>206</i>
4.6.3.2	<i>Ajustement du diamètre solvaté de l'anion hydrogenosulfate.....</i>	<i>207</i>
4.6.4	<i>Représentation prédictive des systèmes $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.....</i>	<i>208</i>
4.6.4.1	<i>Positionnement du problème.....</i>	<i>208</i>
4.6.4.2	<i>Réconciliation des constantes de dissociation et des mesures spectroscopiques.....</i>	<i>208</i>
4.6.4.3	<i>Résultats obtenus après modification de la modélisation.....</i>	<i>211</i>

4.6.4.4	Conclusion concernant la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4$ à 25°C.	215
4.7	Extensions envisageables en vue de la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$ en température.	216
4.7.1	<u>Comment pourrait-on finaliser la modélisation du système $H_2O - H_2SO_4$ à 25°C ?</u>	216
4.7.2	<u>Extension de la modélisation en température.</u>	216
4.7.3	<u>Extension de la modélisation au système $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.</u>	220
4.7.3.1	Problématique générale.	220
4.7.3.2	Perspectives envisageables.	221
5	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU TiO_2 SOUS ULTRASONS.....	223
5.1	À quoi peuvent bien servir les ultrasons ?	225
5.1.1	<u>Généralités concernant les ultrasons.</u>	225
5.1.2	<u>Effet mécanique des ultrasons.</u>	228
5.1.2.1	Agitation et homogénéisation.....	228
5.1.2.2	Micromélanges sous ultrasons.....	228
5.1.2.3	Effet des ultrasons sur la fragmentation.	228
5.1.3	<u>Effet des ultrasons sur les processus chimiques.</u>	229
5.1.3.1	Vraie sonochimie.....	229
5.1.3.2	Fausse sonochimie.	231
5.1.4	<u>Effets des ultrasons sur les processus de cristallisation.</u>	232
5.1.4.1	Généralités concernant la sono-cristallisation.	232
5.1.4.2	Effets des ultrasons sur la cristallisation.	232
5.1.4.3	Activation de la nucléation.....	233
5.1.4.4	Effets sur la croissance.	233
5.1.4.5	Effets sur la qualité des produits.....	234
5.1.4.6	Effets sur la distribution de taille des cristaux.	234
5.1.5	<u>Effet des ultrasons sur les processus de précipitation.</u>	234
5.1.6	<u>Utilisation des ultrasons dans la production de composés de titane.</u>	235
5.2	Méthodes expérimentales.	236
5.2.1	<u>Description de l'appareillage expérimental et procédure.</u>	236
5.2.1.1	Dispositif expérimental.	236
5.2.1.2	Procédure.....	238
5.2.1.2.1	Préparation des solutions de sulfate de titanyle.....	238
5.2.1.2.2	Profil de température.	238
5.2.1.2.3	Prélèvement d'échantillons.	238
5.2.2	<u>Analyse des échantillons prélevés.</u>	238
5.2.2.1	Analyse des solutions.	238
5.2.2.1.1	Dosage des ions Ti^{4+}	239
5.2.2.1.2	Dosage des ions SO_4^{2-}	239

5.2.2.2	<i>Étude de la granulométrie.....</i>	239
5.2.2.3	<i>Méthode par sédimentation.....</i>	240
5.2.2.3.1	<i>Principe.....</i>	240
5.2.2.3.2	<i>Appareillage.....</i>	242
5.2.2.4	<i>Analyse par diffraction de rayons-X.....</i>	243
5.2.2.5	<i>Analyse par Microscopie électronique à balayage.....</i>	243
5.3	Essais expérimentaux.....	245
5.3.1	<i>Description générale des essais expérimentaux effectués.....</i>	245
5.3.2	<i>Difficultés de la mise en œuvre expérimentale.....</i>	246
5.4	Analyse granulométrique des poudres précipitées.....	248
5.4.1	<i>Effet de l'application d'un champ ultrasonore.....</i>	248
5.4.2	<i>Influence de la puissance ultrasonore.....</i>	251
5.4.3	<i>Analyse par microscopie électronique à balayage.....</i>	258
5.5	Analyse des poudres précipitées par diffraction de rayons-X.....	263
5.5.1	<i>Effet de l'application d'un champ ultrasonore.....</i>	263
5.5.2	<i>Influence de la puissance ultrasonore.....</i>	266
5.5.3	<i>Influence de la sursaturation.....</i>	269
5.6	Impact des ultrasons sur la formation du solide.....	272
5.6.1	<i>Production de radicaux libres au voisinage de la bulle de cavitation.....</i>	272
5.6.2	<i>Influence de l'insonification sur la condensation.....</i>	273
5.6.2.1	<i>Initiation d'un précurseur.....</i>	273
5.6.2.2	<i>Propagation par olation.....</i>	273
5.6.2.3	<i>Propagation par oxolation.....</i>	274
5.6.2.4	<i>Terminaison par agrégation.....</i>	276
5.6.2.5	<i>Du précurseur au solide organisé.....</i>	276
5.6.2.6	<i>Quelles études complémentaires peut-on envisager ?</i>	278
5.6.3	<i>Pyrolyse du titane dans la bulle de cavitation.....</i>	279
	CONCLUSION GÉNÉRALE	281
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	285

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au niveau industriel, la production de poudres a pris une importance considérable en quelques décennies dans de nombreux domaines tels que l'industrie pharmaceutique, les céramiques, les catalyseurs et les pigments. Selon leur nature et leur utilisation finale, le contrôle de la granulométrie des poudres produites peut s'avérer crucial. Ainsi, le procédé de formation de solide par précipitation s'impose parfois lorsque certaines spécifications de tailles, de cristallinités ou de morphologies, sont requises. En effet, la précipitation permet l'obtention de poudres fines, voire ultrafines, tout en nécessitant peu d'énergie. La distribution granulométrique et la morphologie de ces poudres, servant le plus souvent d'intermédiaires, conditionneront la qualité des produits finaux.

Dans l'industrie pigmentaire, ces critères de qualités sont prépondérants, dans la mesure où les poudres doivent être constituées de particules morphologiquement identiques et de distribution de taille monodisperse.

Les dioxydes de titane sont très utilisés en industrie chimique, notamment au sein de la production des poudres pigmentaires, du fait de leur pouvoir colorant et réfléchissant. Ils existent principalement sous deux formes cristallines : le rutile et l'anatase. Le procédé industriel le plus répandu, dit procédé sulfurique, est utilisé pour produire la forme cristalline anatase et constitue un choix de prédilection parce qu'il permet d'obtenir des tailles de particules contrôlées, à partir de solutions fortement concentrées en titane, principalement par croissance de germes introduits en solution.

De par sa popularité, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à ce procédé de précipitation du dioxyde de titane, basé sur une hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titane en milieu sulfurique.

De façon générale, le contrôle de la précipitation est conditionné par la connaissance de la sursaturation de la solution qui quantifie l'excès de matière en phase liquide par rapport à l'équilibre thermodynamique. Cette sursaturation influe directement sur la phase de nucléation du précipité et ultimement sur la granulométrie et la dispersion des tailles de particules obtenues.

Mais la connaissance de cette sursaturation est subordonnée à la connaissance, qualitative et quantitative, des espèces en solution. Dans le cas des solutions de titane en milieu sulfurique concentré, cette tâche est malaisée car le titane forme une grande diversité d'ions complexes dans ce type de solution.

Notre premier objectif sera de clarifier le procédé retenu, en cherchant à préciser les grandeurs thermodynamiques des solutions précipitantes. Cette étape nécessitera une analyse expérimentale de la structure chimique des solutions aqueuses de sulfate de titane, et l'identification des espèces et des équilibres interagissant en solution, à différentes températures. Puis, dans un souci de généralisation, une démarche de modélisation sera proposée pour prédire les concentrations des espèces en solution conduisant à la formation du solide.

Par ailleurs, diverses études antérieures ont mis en évidence le fait que l'application d'ultrasons pouvait accélérer la phase de nucléation dans des solutions sursaturées, lors de processus de cristallisation / précipitation. Cette propriété peut être mise à profit dans notre cas, notamment pour éviter l'introduction de germes.

Nous étudierons donc dans un second temps l'impact d'une insonification des solutions précipitantes sur la formation du solide. Dans cette optique, des essais expérimentaux de précipitation du dioxyde de titane en présence d'ultrasons seront menés sans ensemencement, afin de nous concentrer sur l'étape de nucléation des particules. Nous prendrons soin de comparer les particules obtenues avec et sans ultrasons par des analyses granulométriques, mais aussi par des observations de morphologie et de structure cristalline.

Ainsi, cette étude devrait fournir de nouvelles pistes de compréhension du procédé de précipitation du TiO_2 par thermo-hydrolyse d'une part, et proposer une approche alternative, par l'utilisation d'ultrasons, pour effectuer cette précipitation sans ensemencement d'autre part.

Pour cela, notre travail s'organisera en cinq chapitres complémentaires :

Dans le premier chapitre, nous commencerons par rappeler les éléments nécessaires à la description thermodynamique des solutions d'électrolytes et à la compréhension générale des phénomènes de précipitation.

Dans un deuxième chapitre, nous nous appuierons sur une étude bibliographique détaillée des procédés d'obtention des poudres de dioxyde de titane par hydrolyse thermique d'une part, et des solutions de sulfate de titanyle d'autre part, pour parfaire notre connaissance du procédé de précipitation du TiO_2 . Nous verrons alors que la structure chimique de ces solutions n'est que partiellement décrite dans la littérature et que la caractérisation des complexes co-existants en solution s'avère nécessaire.

Nous développerons dans le troisième chapitre l'étude spectroscopique du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{TiOSO}_4$ afin de montrer et quantifier l'existence de sulfato-complexes de titane en solution. Une étude quantitative conduira à une évaluation de la concentration apparente de ces espèces à 25, 50 et 75°C.

Nous présenterons dans le quatrième chapitre notre tentative de modélisation des grandeurs thermodynamiques des solutions aqueuses de sulfate de titanyle en milieu sulfurique. Nous verrons que le simple système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ donne lieu en soi à de réelles difficultés de modélisation, et qu'en outre la représentation thermodynamique du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{TiOSO}_4$ dans sa globalité est pénalisée par la faible quantité de données exploitables.

Dans un dernier chapitre, nous exposerons nos essais expérimentaux de précipitation du dioxyde de titane sous champ ultrasonore. Nous verrons que les ultrasons ont un effet notable sur la nucléation des particules et peuvent même conduire à la formation de la phase cristalline rutile, dans des conditions expérimentales donnant classiquement lieu à la forme anatase. Nous proposerons alors une tentative d'interprétation quant aux effets des ultrasons sur la formation du précipité.

CHAPITRE 1

SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES ET PRÉCIPITATION

L'étude de la précipitation du dioxyde de titane impose la manipulation de divers concepts spécifiques à la description thermodynamique des solutions d'électrolytes d'une part, et à la compréhension des phénomènes de précipitation d'autre part. Ce chapitre a pour objectif la précision des notions, des définitions ou des grandeurs, propres à ces deux domaines d'investigation, que nous aurons à employer par la suite.

1.1 Éléments de thermodynamique des solutions d'électrolytes.

Comme nous le verrons, nous serons amenés à calculer des équilibres chimiques au sein de solutions aqueuses, contenant un ensemble d'espèces ioniques résultant de la dissociation de l'acide sulfurique et du sulfate de titanyte, mais aussi de la complexation de l'ion titane (IV).

Les paragraphes suivants vont préciser les bases thermodynamiques utiles à la compréhension de ce travail. Nous expliciterons aussi les notations employées.

1.1.1 Notions générales.

Dans un premier temps, il est nécessaire de rappeler les concepts fondamentaux qui nous permettront d'aborder ensuite les problèmes relatifs à la thermodynamique des solutions d'électrolytes.

Les solutions électrolytiques présentent des propriétés spécifiques telles que la dissociation en solution, ou des interactions électrostatiques prépondérantes à forte dilution.

La mise en solution d'un électrolyte donne lieu à la formation d'ions solvatés, par le biais d'une réaction de dissociation. Un électrolyte est appelé fort si sa dissociation est totale en solution, ou faible si elle n'est que partielle. Lorsque la solution tend vers l'état infiniment dilué, la dissociation d'un électrolyte devient totale (le coefficient de dissociation tend vers l'unité). Un électrolyte est donc idéalement fort, si sa dissociation est totale à toutes compositions.

La description d'une solution d'un électrolyte noté CA peut être considérée de deux manières différentes, selon que l'on tient compte ou non de sa dissociation.

Si l'on tient compte de l'existence de la dissociation de l'électrolyte CA en cations C et en anions A dans le solvant noté S , la solution doit être considérée comme un système de quatre espèces (S , CA , C , A). Cette démarche correspond à la description de la solution électrolytique en composition vraie (« *true components* »).

À l'inverse, l'approche selon la description de la solution électrolytique en composition apparente consiste à ignorer sa dissociation réelle. La solution est alors simplement vue comme un mélange binaire (S , CA).

L'étude des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes peut se faire en considérant les compositions sous forme de fractions molaires, de concentrations ou de molalités (rapport du nombre de moles de soluté par la masse de solvant en kg).

Les grandeurs molales sont celles d'une solution de même composition contenant un kilogramme de solvant. Les grandeurs molaires totales sont celles d'une solution de même composition, dont la quantité totale de matière est une mole.

A l'approche de la dilution infinie les seules interactions qui décrivent le système sont des interactions binaires solvant-solvant ou soluté-solvant.

Sous le terme d'associations ioniques, nous regroupons la formation de paires d'ions ou d'ions complexes. Nous admettrons qu'une paire d'ions est constituée d'un cation et d'un anion très proches, au contact l'un de l'autre ou séparés par quelques molécules de solvant, et qu'elle est stabilisée par des forces électrostatiques. Les solutions d'électrolytes extrêmement concentrées sont le siège d'associations ioniques. La hausse de la température est un facteur favorisant ces associations, puisqu'en diminuant la constante diélectrique du solvant, elle augmente les interactions électrostatiques.

1.1.2 Équilibre.

La condition d'équilibre est d'être au minimum de l'enthalpie libre du système, à température et pression fixées. C'est d'ailleurs un algorithme basé sur la recherche de ce minimum, par rapport aux degrés d'avancement des réactions chimiques, qui sera employé par la suite, lors de la détermination des états d'équilibre des solutions d'électrolytes étudiées. Une conséquence de cette condition est l'égalité :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1-1)$$

Ceci peut également s'exprimer en faisant intervenir le potentiel chimique, grandeur molaire partielle associée à G , selon la relation :

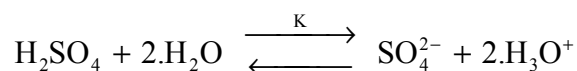
$$dG = VdP - SdT + \sum_{\text{espèces}} \mu_i dn_i \quad (1-2)$$

où μ_i est le potentiel chimique du constituant i , et n_i le nombre de moles du constituant i dans le milieu considéré. S représente l'entropie du système, et V le volume.

La condition (1-1) peut alors s'écrire (à T et P fixées) :

$$\sum_{\text{espèces}} \mu_i dn_i = 0 \quad (1-3)$$

Pour appliquer cette condition au cas des équilibres chimiques, prenons l'exemple de la dissociation de l'acide sulfurique en sulfate :



Pour cet équilibre, les coefficients stœchiométriques v_i , correspondant aux variations de composition dn_i , des espèces H_2SO_4 , H_2O , SO_4^{2-} et H_3O^+ , valent respectivement -1, -2, 1 et 2.

La condition d'équilibre s'écrit alors :

$$\mu_{\text{SO}_4^{2-}} + 2\mu_{\text{H}_3\text{O}^+} - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

soit de façon plus générale, pour l'équilibre chimique r :

$$\sum_{\text{espèces}} v_i^r \mu_i = 0 \quad (1-4)$$

avec v_i^r positif pour les espèces à droite de l'équilibre (les produits), et v_i^r négatif pour les espèces à gauche de l'équilibre (les réactifs).

Dans le cas des équilibres entre phases, de façon tout à fait semblable, l'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques pour chaque espèce i :

$$\mu_i^{\text{phase } \alpha} = \mu_i^{\text{phase } \beta} \quad (1-5)$$

1.1.3 Idéalité et grandeurs d'excès dans le cas d'une convention symétrique.

Le potentiel chimique est souvent exprimé par rapport à l'état standard qui est caractérisé par :

- ♦ la référence au corps pur ;
- ♦ le comportement du gaz parfait ;
- ♦ la température de la solution ;
- ♦ la pression standard (fixée à 1 bar).

En faisant intervenir l'enthalpie libre standard g_i^{standard} , on introduit la notion de fugacité liquide f_i^l dans l'expression du potentiel chimique de l'espèce i au sein de la phase liquide l :

$$\mu_i^l = g_i^{\text{standard}} + RT \ln \left(\frac{f_i^l}{p^{\text{standard}}} \right) \quad (1-6)$$

Cette relation s'applique tout aussi bien à une phase vapeur, en considérant la fugacité de la vapeur f_i^v .

Cette notion de fugacité permet d'introduire le concept d'état idéal pour lequel, par définition, la fugacité des différents composés de la phase liquide est proportionnelle à leur fraction molaire. Pour appliquer cette définition, un état de référence fixé s'avère nécessaire, qui est généralement celui du fluide pur aux mêmes conditions de température et de pression que les systèmes considérés.

$$\frac{f_i^l}{x_i} = \frac{f_i^{\text{réf.}}}{x_i^{\text{réf.}}} \quad (1-7)$$

Nous verrons par la suite que d'autres choix sont aussi envisageables.

En réalité, beaucoup de solutions ont un comportement thermodynamique fort éloigné du comportement idéal. Afin de parvenir à une description acceptable de ces solutions, on utilise un coefficient « correctif », appelé coefficient d'activité et noté γ_i :

$$\frac{f_i^l}{x_i} = \gamma_i \cdot \frac{f_i^{\text{réf.}}}{x_i^{\text{réf.}}} \quad (1-8)$$

Cette définition implique que le coefficient d'activité vaut 1, lorsque l'on est dans l'état de référence.

L'incorporation de cette définition dans l'expression (1-6) permet d'exprimer les potentiels chimiques en fonction de l'état de référence :

$$\mu_i^l = \mu_i^{\text{réf.}} + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (1-9)$$

On définit alors l'activité a_i de l'espèce i par la relation :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1-10)$$

d'où :

$$\mu_i^l = \mu_i^{\text{réf.}} + RT \ln(a_i) \quad (1-11)$$

L'activité a_i d'un constituant i est donnée par le rapport des fugacités f_i^l et $f_i^{\text{réf.}}$, selon la relation :

$$a_i = x_i^{\text{réf.}} \cdot \frac{f_i^l}{f_i^{\text{réf.}}} \quad (1-12)$$

Il s'agit d'une grandeur adimensionnelle dont la valeur est liée au choix d'un état de référence impérativement à la même température et à la même pression que la solution étudiée.

Dorénavant, afin d'alléger les notations, nous omettrons l'exposant l spécifiant qu'il s'agit d'une phase liquide, toutes les fonctions mentionnées par la suite correspondant à ce type de phase.

L'écart entre les propriétés des solutions réelles et celles de l'état idéal définit les grandeurs d'excès, dont la plus utilisée est l'enthalpie libre d'excès $G^{\text{excès}}$:

$$G^{\text{excès}} = G^{\text{réel}} - G^{\text{idéal}} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^{\text{idéal}}) \quad (1-13)$$

Comme nous le verrons, toute une famille de modèles est basée sur des expressions de cette fonction. Par dérivation, il est ensuite possible d'en déduire l'ensemble des coefficients d'activité, et donc les valeurs des potentiels chimiques (selon la relation (1-9)), pour peu que l'on sache évaluer le potentiel chimique de l'état de référence :

$$RT \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial G^{\text{excès}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1-14)$$

Les activités des constituants sont définies par rapports aux états de référence choisis pour le modèle idéal. De façon générale, on appelle grandeur totale d'excès, l'écart entre la valeur d'une propriété extensive et la valeur calculée à l'aide du modèle de solution idéale choisi.

1.1.4 Utilisation d'une convention dissymétrique.

Dans le cas des solutions d'électrolytes, l'état de référence corps pur n'a pas de sens physique pour les ions, ce qui explique que l'on a l'habitude d'utiliser alors une autre convention. L'état de référence le plus utilisé pour des ions est celui correspondant à la dilution infinie dans le solvant :

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^{\text{réf., x}} + RT \ln(\gamma_{x,i} x_i) \\ \text{avec } \gamma_{x,i} \rightarrow 1 \text{ quand } x_s \rightarrow 1 \end{cases} \quad (1-15)$$

Il n'est pas superflu de spécifier que cette relation s'écrit ainsi pour des fractions molaires, puisque l'on peut tout aussi bien exprimer la composition des solutions en molalité (nombre de moles de soluté par Kg de solvant) ou en concentration. L'équation (1-15) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^{\text{réf.,m}} + RT \cdot \ln(\gamma_{m,i} \cdot m_i / m_0) \\ \text{avec } \gamma_{m,i} \rightarrow 1 \text{ quand } x_s \rightarrow 1 \end{cases} \quad (1-16)$$

($m_0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ de solvant)

ou

$$\begin{cases} \mu_i = \mu_i^{\text{réf.,c}} + RT \cdot \ln(\gamma_{c,i} \cdot c_i / c_0) \\ \text{avec } \gamma_{c,i} \rightarrow 1 \text{ quand } x_s \rightarrow 1 \end{cases} \quad (1-17)$$

($c_0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$)

Ceci définit trois échelles de composition, une relation entre celles-ci pouvant être déduite d'un passage à la limite. Ainsi, par exemple, à partir des équations (1-15) et (1-16), on obtient :

$$\mu_i^{\text{réf.,x}} - \mu_i^{\text{réf.,m}} = RT \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{m,i} n_i M_0}{n_s M_s} \cdot \frac{n_s + \sum_{\text{solutés}} n_k}{\gamma_{x,i} n_i} \right) \quad (1-18)$$

où M_s est la masse molaire du solvant (en kg.mol^{-1}), et $M_0 = 1 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Cette égalité est vérifiée à toutes compositions, et en particulier lorsque l'on tend vers le solvant pur, état où les coefficients d'activité valent 1, d'où la relation :

$$\mu_i^{\text{réf.,x}} - \mu_i^{\text{réf.,m}} = RT \cdot \ln \left(\frac{n_s M_0}{n_s M_s} \right) = -RT \cdot \ln \left(\frac{M_s}{M_0} \right) \quad (1-19)$$

Il faut souligner que l'état de référence du solvant étant le corps pur, l'équation (1-9) s'applique, l'activité du solvant étant indépendante de l'échelle choisie pour les ions.

Lorsque l'on est amené à utiliser des constantes d'équilibres, il est nécessaire de se poser la question de l'influence de l'échelle de composition utilisée. En effet les constantes d'équilibre sont des fonctions des potentiels chimiques de référence. Ainsi, en reprenant l'exemple de l'acide sulfurique :

$$\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{réf.}} + 2 \cdot \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{réf.}} - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{réf.}} - 2 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{réf.}} = -RT \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right) = -RT \cdot \ln(K_a) \quad (1-20)$$

cette relation montre que les constantes d'équilibre chimiques sont également fonction de l'échelle de composition choisie, au travers des potentiels chimiques de référence.

La conversion d'une constante d'équilibre chimique d'une échelle à une autre fait alors simplement appel à une expression analogue à la relation (1-19).

Ainsi, dans notre exemple, si l'on dispose de la valeur de la constante en échelle de molalité K_m , on pourrait calculer K_x par :

$$-RT \ln \left(\frac{K_x}{K_m} \right) = (\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{réf.,x}} - \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{réf.,m}}) + 2(\mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{réf.,x}} - \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{réf.,m}}) - (\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{réf.,x}} - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{réf.,m}}) \quad (1-21)$$

En effet, comme nous l'avons déjà précisé, le choix de l'échelle de composition n'a aucun effet sur le potentiel chimique de référence du solvant ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{réf.,x}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{réf.,m}}$).

On obtient finalement la relation :

$$\ln \left(\frac{K_x}{K_m} \right) = 2 \ln \left(\frac{M_s}{M_0} \right) \quad (1-22)$$

1.1.5 Spécificités des solutions d'électrolytes.

Les solutions d'électrolytes possèdent un certain nombre de caractéristiques spécifiques, résultant de la présence d'espèces chargées en solution.

La présence conjointe d'anions et de cations au sein de la solution d'électrolyte est régie par la condition d'électroneutralité, qui impose l'égalité :

$$v_{\text{anion}} \cdot Z_{\text{anion}} = v_{\text{cation}} \cdot Z_{\text{cation}} \quad (1-23)$$

où Z_{anion} et Z_{cation} sont respectivement les nombres de charges portées par les anions et les cations.

Cette relation exprime le fait qu'une solution contenant un solvant et un électrolyte fort (qui se dissocie donc totalement en anions et cations) est une solution binaire, malgré la présence de trois espèces en solution : en effet la condition d'électroneutralité, liant les concentrations en ions, abaisse de un le nombre de degrés de liberté du système.

1.1.5.1 Coefficient d'activité moyen.

Il est impossible de mesurer les propriétés d'un ion isolé, un contre-ion étant automatiquement présent. C'est pourquoi l'on définit le coefficient d'activité moyen. Pour un électrolyte se dissociant en v_{cation} moles de cations et v_{anion} moles d'anions par mole d'électrolyte, l'expression du coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ est :

$$(v_{\text{cation}} + v_{\text{anion}}) \ln(\gamma_{\pm}) = v_{\text{cation}} \ln(\gamma_{\text{cation}}) + v_{\text{anion}} \ln(\gamma_{\text{anion}}) \quad (1-24)$$

1.1.5.2 Coefficient osmotique.

Il est possible de caractériser les propriétés du solvant par son activité ou son coefficient d'activité. Cependant, le plus souvent, on a plutôt recours au coefficient osmotique que l'on peut définir par :

$$\Phi = - \frac{x_{\text{solvant}}}{\sum_{\text{solutés}} x_i} \ln(a_{\text{solvant}}) \quad (1-25)$$

1.1.5.3 Force ionique.

Il s'agit là d'une grandeur très liée à la prise en compte des interactions électrostatiques (Modèle Debye-Hückel par exemple) que l'on écrit en fraction molaire :

$$I_x = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\text{ions}} x_i Z_i^2 \quad (1-26)$$

De manière similaire, la force ionique peut également être définie en molalité ou en concentration.

1.1.5.4 Grandeurs molaires apparentes.

Dans la plupart des solutions d'électrolytes, le nombre de moles de solvant est notablement plus élevé que celui des ions. De ce fait, la contribution principale aux propriétés globales des solutions est celle du solvant. L'utilisation de valeurs plus sensibles à l'effet des ions peut alors être souhaitable.

C'est pourquoi il est d'usage de définir des grandeurs molaires apparentes. Ainsi, dans le cas d'une solution binaire, contenant n_{solvant} moles de solvant et $n_{\text{électrolyte}}$ moles d'un électrolyte, l'enthalpie molaire apparente Φ_H s'exprime, en fonction de l'enthalpie molaire du solvant h^0 et de l'enthalpie H de la solution par :

$$\Phi_H = \frac{H - n_{\text{solvant}} \cdot h^0}{n_{\text{électrolyte}}} \quad (1-27)$$

De telles fonctions molaires apparentes peuvent être définies pour la plupart des grandeurs thermodynamiques.

1.1.5.5 Grandeurs réelles et apparentes.

Une notion dont l'usage est bien souvent délicat est celle des grandeurs apparentes ou réelles. En effet, lorsque l'on met un électrolyte dans un solvant, il se dissocie totalement (électrolyte fort) ou partiellement (électrolyte faible).

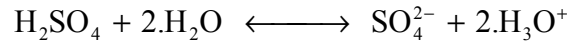
Dans ce dernier cas, bien que l'on connaisse parfaitement la quantité d'électrolyte de départ, il n'est pas toujours possible de savoir quelle est la concentration des espèces réelles à l'équilibre, voire même de savoir quelles espèces se forment.

Les grandeurs apparentes se réfèrent à « ce que l'on a mis » en solution, alors que les grandeurs réelles sont relatives à « ce qui est » réellement présent dans la solution à l'équilibre.

Si, par exemple, on ajoute une mole d'acide sulfurique dans 55 moles d'eau (soit à peu près 1 kg de solvant), la fraction molaire apparente de H_2SO_4 est :

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} = \frac{1}{55 + 1} = 0,01786 \quad (1-28)$$

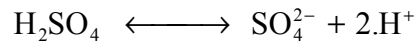
Si l'acide se dissocie totalement en sulfate, selon l'équilibre :



le nombre de moles d'eau à l'équilibre est alors de 53 (55-2), celui des protons de 2 et celui des ions sulfate de 1. La fraction molaire réelle de H_2SO_4 est bien sûr nulle, alors que celle des ions sulfate est :

$$x_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{réelle}} = \frac{1}{53 + 2 + 1} = 0,01786 \quad (1-29)$$

Si, par contre, on avait considéré la formation de H^+ au lieu de celle de H_3O^+ , selon l'équilibre suivant :



le nombre de moles d'eau initial se retrouve intégralement à l'équilibre, et la nouvelle fraction molaire de sulfate est :

$$x_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{réelle}} = \frac{1}{55 + 2 + 1} = 0,01724 \quad (1-30)$$

Cet exemple met en évidence le fait que la fraction molaire réelle dépend du modèle de description de la solution.

L'approche réelle ou apparente intervient également dans la définition de grandeurs telles que le coefficient osmotique. Ainsi, conformément à l'équation (1-25), le coefficient osmotique apparent d'une solution d'acide sulfurique contenant 1 mole d'acide pour 55 moles d'eau est défini par :

$$\Phi^{\text{apparent}} = -\frac{55}{1} \cdot \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1-31)$$

Par contre l'application des hypothèses utilisées pour établir les égalités (1-29) ou (1-30) conduit aux définitions de deux valeurs de coefficients osmotiques réels, l'activité de l'eau étant, bien évidemment, toujours la même :

$$\Phi^{\text{réel}} = -\frac{53}{2 + 1} \cdot \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1-32)$$

si l'on considère la formation de H_3O^+ , et

$$\Phi^{\text{réel}} = -\frac{55}{2 + 1} \cdot \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1-33)$$

si l'on considère plutôt la formation de H^+ .

1.2 Notions générales de précipitation.

La précipitation est un processus de cristallisation, c'est-à-dire de création de solide à partir d'une ou de plusieurs phases liquides ou d'une phase gazeuse.

Les processus de cristallisation peuvent avoir lieu uniquement dans des phases sursaturées, c'est-à-dire hors équilibre, et le taux de cristallisation est souvent déterminé par le degré de sursaturation (Mersmann¹ (1994)). Ainsi, pour faire cristalliser une phase solide, il faut établir une certaine sursaturation dans la solution. Cet écart à l'équilibre peut être obtenu de différentes manières :

- ♦ par évaporation de solvant ;
- ♦ par refroidissement de la solution ;
- ♦ par réchauffement de la solution : cette méthode est similaire à la précédente, mais elle ne s'applique que pour les substances à courbe de solubilité inverse (si la solubilité diminue lorsque la température augmente) ;
- ♦ par addition à la solution d'un mauvais solvant (phénomène de relargage) ;
- ♦ par variation du pH, si la courbe de solubilité varie beaucoup avec cette grandeur ;
- ♦ par réaction chimique : le mélange de deux solutions contenant des espèces très solubles donne naissance à une espèce beaucoup moins soluble qui précipite directement, c'est ce type de cristallisation que l'on appelle précipitation.

Le système ainsi sursaturé essaie alors d'atteindre l'équilibre thermodynamique, au moyen de la nucléation et de la croissance des nuclei.

La précipitation diffère des méthodes classiques de cristallisation dans la mesure où la sursaturation qui est nécessaire pour obtenir la cristallisation, ne résulte pas d'une action sur les propriétés physiques de la solution. Elle est obtenue par une réaction chimique entre deux composants solubles, conduisant à un produit moins soluble qui cristallise.

Les réactants peuvent être des molécules, et dans ce cas la réaction chimique génère une troisième molécule dissoute, qui deviendra ensuite solide. Ou alors, les réactants peuvent être des ions. Les solides obtenus peuvent être cristallins ou amorphes.

Les sursaturations mises en jeu lors de la précipitation sont beaucoup plus importantes que pour les autres formes de cristallisation en solution. L'étape de nucléation, correspondant au processus d'apparition du solide, peut ne prendre que quelques millisecondes.

Les phénomènes fondamentaux intervenant dans notre étude sont principalement la nucléation, dans une moindre mesure la croissance qui la suit, et l'agglomération des particules.

1.2.1 Solvants et solubilité.

D'un point de vue général (Boistelle² (1985)), on peut considérer trois grandes catégories de solvants :

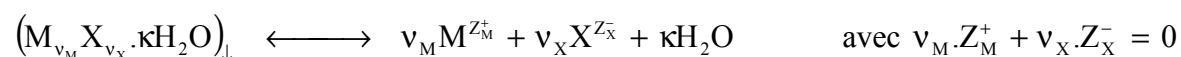
- ♦ les solvants dipolaires protiques, de constante diélectrique $\epsilon > 15$ et donneurs de protons, tels que l'eau ou l'éthanol ;
- ♦ les solvants dipolaires aprotiques, de constante diélectrique $\epsilon > 15$ et non-donneurs de protons, tels que l'acétone ou le nitrophényle ;
- ♦ les solvants non polaires (et forcément aprotiques), de constante diélectrique $\epsilon < 15$, tels que l'heptane ou le benzène.

Ces solvants vont réaliser avec le soluté des interactions de quatre types : ion-dipôle, dipôle-dipôle, liaison hydrogène, formation de complexes.

Dans le cas de la dissolution des électrolytes, si le solvant est dipolaire protique, les anions issus de l'électrolyte sont solvatés par le biais des interactions ions-dipôles, avec en plus la possibilité de formation de liaisons hydrogène. Ainsi, les sels sont généralement plus solubles dans des solvants protiques qu'aprotiques.

La solubilité représente la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans une solution donnée. Elle dépend de la nature du solide comme de la nature du solvant. En outre, si la solution est liquide, cette concentration de saturation dépend fortement des conditions de température, en général, mais seulement faiblement de celles de pression (dans un domaine raisonnable). Souvent, la solubilité augmente avec la température, mais il y a aussi d'autres systèmes où la concentration de saturation reste approximativement constante ou diminue avec l'augmentation de la température.

Le produit de solubilité thermodynamique K_s d'un composé hydraté se dissociant en solution suivant la réaction :



est défini par :

$$K_{SP} = (a_{M, \text{eq}})^{v_M} \cdot (a_{X, \text{eq}})^{v_X} \cdot (a_{H_2O})^\kappa \quad (1-34)$$

où $a_{j, \text{eq}}$ représente l'activité de l'espèce j , l'indice $(_{\text{eq}})$ précisant qu'il s'agit de celle à l'équilibre. Cette grandeur adimensionnelle est liée à la concentration C_j de l'espèce j en solution par le coefficient d'activité γ_j , selon la relation :

$$a_j = \gamma_j \cdot x_j = \gamma_j \cdot \frac{C_j}{C_{\text{totale}}} \quad (1-35)$$

Si l'activité de l'eau diffère de façon significative de l'unité, par la présence d'électrolytes solubles, aucune simplification n'est possible et le terme a_{H_2O} doit être déterminé à partir du coefficient d'activité de la solution considérée.

Pour une espèce ionisée, le coefficient d'activité est souvent approché, dans l'échelle des molalités, par le modèle de Debye et Hückel :

$$\log_{10}(\gamma_j) = \frac{-|z_j| \cdot a \cdot \sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} \quad (1-36)$$

où a et b sont des coefficients qui dépendent de la température. I désigne la force ionique de la solution en mol.l^{-1} :

$$I = 0,5 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot C_i \quad (1-37)$$

où i représentant une espèce ionique, z_i sa charge et C_i sa concentration (en mol.l^{-1}).

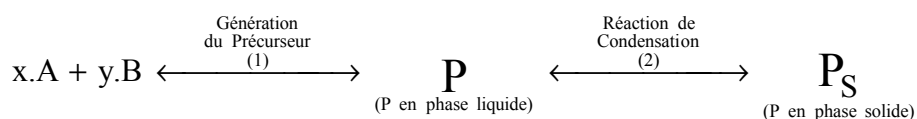
Lorsque la force ionique du milieu est très faible, les coefficients d'activité sont proches de l'unité et le produit de solubilité peut alors être exprimé en fonction des concentrations. Comme les ions sont en quantité stœchiométrique, on trouve ainsi :

$K_S = (C_{M, \text{éq}})^{v_M} \cdot (C_{X, \text{éq}})^{v_X} = (C^*)^{(v_M + v_X)}$, si $C_{M, \text{éq}} = C_{X, \text{éq}} = C^*$, C^* étant la concentration du soluté à l'équilibre.

Le produit de solubilité est théoriquement sans dimension (puisque l'activité est une grandeur sans dimension), mais il est souvent exprimé en $(\text{mol.l}^{-1})^{(v_M + v_X)}$, et correspond alors au produit de solubilité apparent que l'on obtient en considérant les concentrations plutôt que les activités.

Pour des systèmes chimiques précipitant, les concentrations ioniques, et par conséquent la force ionique I, peuvent être très importantes, notamment dans le cas de systèmes industriels. Dans de telles conditions, les coefficients d'activité sont bien loin de l'unité, et l'évaluation des activités doit se faire par le biais de modèles plus complexes que ceux issus de l'approche de Debye et Hückel.

1.2.2 Changement de phase et écart à l'équilibre.



Lors d'une précipitation, une réaction chimique, mettant en jeu au moins deux espèces chimiques A et B, génère le composé précurseur P, qui va se condenser pour former le précipité, noté P_s .

L'origine thermodynamique de la formation de la phase solide est la sursaturation. Elle découle de la différence entre le potentiel chimique du soluté dans le milieu réactionnel et le potentiel chimique du soluté en équilibre avec la phase solide. La sursaturation caractérise donc l'écart à l'équilibre d'une phase liquide avec une phase solide, c'est-à-dire l'écart à la solubilité du composé précurseur.

La notion de saturation implique obligatoirement un état d'équilibre. Soit une solution sursaturée, la force motrice thermodynamique de la cristallisation est l'affinité ψ , qui est la différence des potentiels chimiques qu'ont les molécules respectivement dans la solution mère sursaturée μ et dans la solution saturée μ_s à l'équilibre cristal-solution. Cette différence s'écrit :

$$\psi = \Delta\mu = \mu - \mu_s \quad (1-38)$$

Les activités et coefficients d'activité de substances dissociées peuvent être exprimés en utilisant divers modes d'expression des teneurs. Comme le potentiel chimique du composé en solution est indépendant de ce choix, on a par mole de substance :

$$\mu = \mu_c^{\text{réf.}} + RT \ln(a_c) = \mu_x^{\text{réf.}} + RT \ln(a_x) = \mu_m^{\text{réf.}} + RT \ln(a_m) \quad (1-39)$$

où R est la constante des gaz parfaits, $\mu_i^{\text{réf.}}$ est le potentiel chimique à l'état de référence, et les indices c, x et m indiquent que les teneurs sont respectivement exprimées en molarités (concentrations en mol.l^{-1}), fractions molaires et molalités (nombre de moles par kilogramme de solvant).

La combinaison de ces deux dernières relations conduit donc à :

$$\frac{\psi}{RT} = \ln\left(\frac{a_c}{a_{c,\text{éq}}}\right) = \ln\left(\frac{a_x}{a_{x,\text{éq}}}\right) = \ln\left(\frac{a_m}{a_{m,\text{éq}}}\right) \quad (1-40)$$

De cette relation, on déduit une série d'expressions pour la force motrice thermodynamique adimensionnelle :

$$\frac{\psi}{RT} = \ln(S_a) = \ln(S_c \xi_c) = \ln(S_x \xi_x) = \ln(S_m \xi_m) \quad (1-41)$$

où

$$S_a = \frac{a_{\pm}}{a_{\pm,\text{éq}}}, S_c = \frac{c}{c_{\text{éq}}}, S_x = \frac{x}{x_{\text{éq}}} \text{ et } S_m = \frac{m}{m_{\text{éq}}} \quad (1-42)$$

représentent les définitions, dans le cas de molécules non-dissociées, des rapports de sursaturation qui sont adimensionnels, et

$$\xi_c = \frac{\gamma_{\pm,c}}{\gamma_{\pm,c,eq}}, \quad \xi_x = \frac{\gamma_{\pm,x}}{\gamma_{\pm,x,eq}} \quad \text{et} \quad \xi_m = \frac{\gamma_{\pm,m}}{\gamma_{\pm,m,eq}} \quad (1-43)$$

correspondent aux rapports des coefficients d'activité.

En introduisant la sursaturation relative définie par :

$$\sigma_a = S_a - 1 = S_c \xi_c - 1 = S_x \xi_x - 1 = S_m \xi_m - 1 \quad (1-44)$$

on obtient finalement

$$\frac{\Psi}{RT} = \ln(S_a) = \ln(1 + \sigma_a) \quad (1-45)$$

1.2.3 Sursaturation d'une solution précipitante.

La sursaturation est le prérequis pour la nucléation et la croissance. Elle joue non seulement sur la formation de la phase solide, mais aussi sur ses caractéristiques (la distribution de tailles des cristaux et leur forme).

Le Tableau 1-1 récapitule les expressions permettant d'exprimer la sursaturation caractérisant les systèmes cristallisant en solution.

$(A_x B_y)_d \longleftrightarrow x.A^{z+} + y.B^{z-}$	
Produit de solubilité	
en activité	$K_a = (a_A^{\text{éq}})^x \cdot (a_B^{\text{éq}})^y = (\gamma_B x_A^{\text{éq}})^x \cdot (\gamma_B x_B^{\text{éq}})^y$
en concentration	$K_c = (c_A^{\text{éq}})^x \cdot (c_B^{\text{éq}})^y$
Solubilité	
	$c^{\text{éq}} = \left(\frac{K_c}{x^x \cdot y^y} \right)^{1/(x+y)} \quad \text{avec} \quad c_A^{\text{éq}} = x \cdot c^{\text{éq}}$
	et $c_B^{\text{éq}} = y \cdot c^{\text{éq}}$
pour des électrolytes 1-1	$c^{\text{éq}} = \sqrt{K_c} \quad \text{avec} \quad x = y = 1$
Sursaturation	
en activité	$S_a = \left(\frac{(a_A)^x \cdot (a_B)^y}{K_a} \right)^{1/(x+y)}$
en concentration	$S_c = \left(\frac{(c_A)^x \cdot (c_B)^y}{K_c} \right)^{1/(x+y)}$
pour des électrolytes 1-1	$S_c = \frac{\sqrt{c_A \cdot c_B}}{\sqrt{K_c}} \quad \text{avec} \quad x = y = 1$

Tableau 1-1 : Définitions de la sursaturation dans les systèmes cristallisants. (selon Mersmann¹ (1994)).

Pour les procédés de précipitation, la sursaturation peut avoir des valeurs locales très élevées, particulièrement aux points d'introduction des réactifs (lorsqu'ils existent), si les cinétiques de réaction sont rapides (Mersmann¹ (1994)). L'expression simplifiée de la sursaturation en fonction des concentrations ne peut plus s'appliquer, et l'équation en activités doit être utilisée dans les expressions cinétiques de la nucléation primaire et celles du début de la croissance des nuclei formés. Cette sursaturation élevée explique les différences entre la précipitation et la cristallisation classique, et nous permet de comprendre les effets de mélange sur la taille du cristal, par exemple.

Pour les électrolytes, les substances qui cristallisent sont sous forme dissociée en solution et portent des charges, le calcul de S se fait nécessairement à partir des activités selon la relation :

$$S_a = \left(\frac{a(x_1)^{v_1} \cdot a(x_2)^{v_2} \cdot \dots \cdot a(x_n)^{v_n}}{K_{sp}} \right)^{1/\sum_{j=1}^n v_j} \quad (1-46)$$

où K_{sp} est le produit de solubilité thermodynamique de la substance qui cristallise, exprimé en activité, et les x_i sont les substances constituant le cristal.

L'expression de K_{sp} est identique au terme du numérateur, mais à l'équilibre cristal-solution.

Dans la suite de notre étude, nous exprimerons la sursaturation sous la forme du rapport suivant (qui est adimensionnel) :

$$S_a = \frac{a_{\pm}}{a_{\pm, \text{éq}}} = \left(\frac{(a_A)^x \cdot (a_B)^y}{K_a} \right)^{1/(x+y)} = \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm, \text{éq}}} \cdot \left(\frac{(x_A)^x \cdot (y_B)^y}{(x_A^{\text{éq}})^x \cdot (y_B^{\text{éq}})^y} \right)^{1/(x+y)} \quad (1-47)$$

où

$a_{\pm}$ est l'activité moyenne de l'électrolyte en solution,

$a_{\pm, \text{éq}}$ est l'activité moyenne de l'électrolyte à l'équilibre,

K_a est le produit de solubilité exprimé en activité,

$v = x + y$ est le nombre d'ions formés lorsque la molécule, constituant le solide souhaité, se dissocie,

x_A et y_B sont les fractions molaires ioniques en solution,

$x_A^{\text{éq}}$ et $y_B^{\text{éq}}$ sont les fractions molaires ioniques à l'équilibre,

$\gamma_{\pm}$ est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte en solution,

$\gamma_{\pm, \text{éq}}$ est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte à l'équilibre.

1.2.4 Transitions de phases, polymorphisme.

Les cristaux sont des solides avec un arrangement périodique tri-dimensionnel d'éléments (atomes, ions, molécules) dans un réseau spatial. Les cristaux diffèrent des solides amorphes par leur structure grandement organisée, résultant de forces de liaison variées (métallique, ionique, atomique, de type Van der Waals).

Selon les conditions de croissance, les substances obtenues peuvent l'être dans différentes phases :

- ♦ les polymorphes, c'est-à-dire des substances de même formulation (composition) chimique, mais de différentes structures cristallines (telles que TiO_2 rutile, anatase et brookite) ;
- ♦ Les solvates, c'est-à-dire des phases cristallisées qui piègent à l'intérieur du réseau des molécules de solvant (telle que l'hydrate $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ;
- ♦ Les amorphes, c'est-à-dire des phases de degré de cristallinité nul, où les atomes et les molécules sont arrangés au hasard, sans aucune périodicité.

Dans le cas de deux phases, c'est souvent la phase métastable qui précipite la première. En effet, les facteurs cinétiques qui imposent la nucléation l'emportent sur les facteurs thermodynamiques qui imposent l'équilibre final.

Dans de très nombreux cas, la phase qui a la plus grande fréquence de germination est celle qui contient le plus de molécules de solvant. En effet, si aucune énergie de désolvatation n'est mise en jeu, le complexe formé de l'ion naturellement solvato en solution peut entrer plus facilement dans le réseau cristallin. Par contre, si pour entrer dans le réseau, le complexe doit perdre des molécules de solvant, ceci nécessite une énergie d'activation de désolvatation, et entraîne un retard à l'intégration du complexe désolvato dans le cristal.

Pour ce qui est de la transformation de phase en solution, elle est limitée soit par la cinétique de dissolution de la phase instable, soit par la cinétique de croissance de la phase stable. Les paramètres susceptibles d'influencer cette transformation sont la température, le pH, les concentrations, l'agitation, la taille des cristaux.

1.2.5 Nucléation.

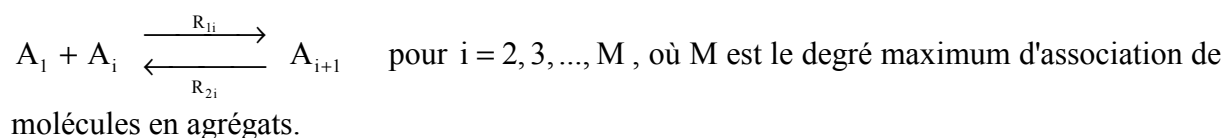
La germination, le plus souvent appelée nucléation en cristallisation, est l'étape de transition entre deux états d'organisation de la matière. Elle aboutit à la création d'une nouvelle phase dispersée dans le volume de la phase-mère.

Si la solution est sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter. Plusieurs types de nucléation sont envisageables :

- ♦ *la nucléation primaire* : c'est l'apparition de cristaux de la phase considérée dans une solution qui en est dépourvue. On distingue :
 - la nucléation primaire homogène, où les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou d'autres particules solides, le système peut alors être vu comme un milieu continu infini constitué de la seule phase-mère ;
 - la nucléation primaire hétérogène, où les nouveaux cristaux se forment sur un support (un substrat) qui peut être la paroi du cristalliseur, une poussière, un cristal d'une autre phase ;
- ♦ *la nucléation secondaire* : les nouveaux cristaux (germes secondaires) proviennent de cristaux de la même phase, déjà présents en solution (par exemple, formation par attrition).

1.2.5.1 Nucléation primaire homogène.

Dans une solution sursaturée, il y a bien évidemment des molécules isolées, mais aussi des embryons de germes constitués de plusieurs molécules, qui se font et se défont par capture ou perte d'une molécule. Myerson et Lo³ (1990) ont mis en évidence l'existence d'agrégats de soluté dans les solutions liquides sursaturées. Pour cela, ils ont notamment détecté par spectroscopie Raman de nouvelles bandes moléculaires en milieu sursaturé et l'apparition de gradients de concentration dans des colonnes par sédimentation différentielle d'agrégats. Cela permet de décrire le procédé de nucléation comme une succession d'étapes d'association du type :



De manière plus générale, si l'on assume le fait qu'il existe en solution des clusters, appelés aussi agrégats ou embryons, notés A_i et constitués de molécules, atomes ou ions de la nouvelle phase, où A représente l'entité monomère, alors le i -mère A_i est formé soit par intégration soit par libération d'un monomère. La connaissance des constantes cinétiques $[R_{1i}]$ et $[R_{2i}]$ de ces réactions d'intégration et de libération monomérique est suffisante pour résoudre complètement le système cinétique, pour un ensemble de conditions initiales données. Cependant, ces constantes réactionnelles sont difficiles à estimer.

Cournil et Gohar⁴ (1989) proposent une résolution du système, en introduisant dans leur approche un état de référence où le cluster A_i est en équilibre thermodynamique avec la solution. La vision thermodynamique de la nucléation qu'ils développent conduit à la définition de l'énergie critique nécessaire à la formation d'un germe cristallin.

L'énergie nécessaire pour former à température et pression constantes un germe, constitué de N molécules, dans une solution de sursaturation S s'écrit :

$$\Delta G = \sum_j \Delta n_A^j \cdot \mu_A^j + \Sigma \cdot \gamma \quad (1-48)$$

où Δn_A^j représente la variation du nombre de mole ou de molécule de A dans la phase j , μ_A^j désigne le potentiel chimique de A dans la phase j , Σ est la variation de l'aire de la surface du germe (m^2), et γ est l'énergie interfaciale cristal-solution ($J \cdot m^{-2}$).

Lors du changement de phase, on a forcément :

$$\Delta n_A^s = -\Delta n_A^l \quad (1-49)$$

soit la relation :

$$\Delta G = \Delta n_A^s \cdot (\mu_A^s - \mu_A^l) + \Sigma \cdot \gamma \quad (1-50)$$

Dans le cas particulier de germes sphériques, on peut écrire :

$$\Delta n_A^s = \frac{4\pi r^3}{3\Omega} \text{ et } \Sigma = 4\pi r^2, \text{ où } \Omega \text{ est le volume molaire du composé à cristalliser, et } r \text{ est le}$$

rayon de l'agrégat moléculaire.

De plus, d'après les relations (1-38) et (1-45), on a

$$(\mu_A^s - \mu_A^l) = -RT \cdot \ln(S_a) \quad (1-51)$$

où S_a est la sursaturation de la solution définie en (1-46) de façon générale, et en (1-47) dans le cas d'un composé binaire.

Cela conduit finalement à la relation :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(S) \cdot \frac{4\pi r^3}{3\Omega} + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (1-52)$$

Selon cette relation, l'énergie libre de germination est fonction d'un terme de volume toujours négatif et d'un terme de surface toujours positif. Ils correspondent respectivement aux énergies libres mises en jeu pour créer le volume du germe et l'interface germe-solution. La Figure 1-1 montre l'influence de ces deux termes sur la fonction ΔG , représentant la variation d'enthalpie libre lors de la formation d'un agrégat moléculaire de taille r .

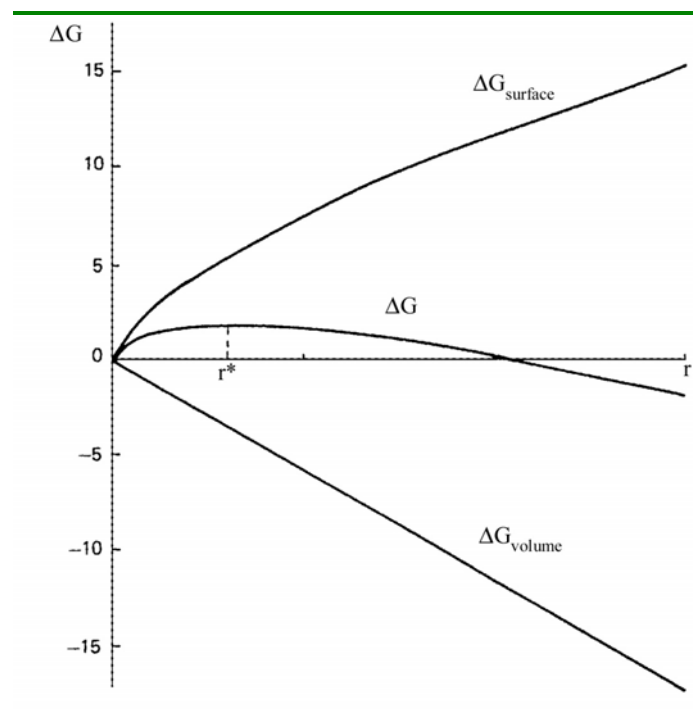


Figure 1-1 : Énergie de germination en fonction du nombre de monomères composant le nucleus. (d'après Söhnel et Garside⁵ (1992)).

Si l'embryon A_i croît et atteint une taille suffisante, il y a formation d'un germe cristallin. Il existe donc une taille critique r^* , correspondant en fait à une valeur critique ΔG^* de l'énergie de germination.

Pour cette taille critique, le germe est en équilibre instable avec la solution. Si l'on enlève un monomère, alors $r < r^*$, et le germe se dissout ;

Si l'on lui ajoute un monomère, alors $r > r^*$, et le germe croît.

Dans les deux cas, le processus de germination ne nécessite aucune activation quelconque, et il est donc parfaitement spontané, au sens thermodynamique du terme, car il donne lieu à un gain d'énergie ($\Delta G < \Delta G^*$). Par contre, la force motrice d'association, que l'on peut voir comme étant $G(A_{i+1}) - G(A_i)$, peut être très faible et décroît au cours du temps, ce qui implique que le phénomène de germination se ralentit peu à peu, d'où l'existence d'une période d'induction plus ou moins longue.

Dans cette approche, la taille critique est celle du cluster qui est en équilibre avec une solution de monomères.

Un nucleus stable thermodynamiquement est formé, s'il atteint le rayon critique r^* , pour lequel la condition $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r^*} = 0$ est vérifiée.

Cette condition, combinée à la relation (1-52), permet d'écrire l'équation de Gibbs-Thomson-Freundlich :

$$r^* = \frac{2 \cdot \Omega \cdot \gamma}{RT \cdot \ln(S)} \quad (1-53)$$

D'autre part,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \cdot \Omega^2 \cdot \gamma^3}{3 \cdot (RT \cdot \ln(S))^2} \quad (1-54)$$

La taille critique du germe (1-53) et l'énergie d'activation critique (1-54) sont donc d'autant plus petites que la température T et la sursaturation S de la solution sont grandes, et que l'énergie interfaciale cristal-solution γ est petite. Cette énergie interfaciale dépend de l'affinité qu'a le solvant pour le cristal : plus cette affinité est grande, plus la solubilité est grande, et plus γ est petite.

La température est un paramètre essentiel de l'équilibre pour une solution sursaturée, qui joue un rôle complexe du fait de son influence sur la solubilité, sur l'énergie γ et sur les différents potentiels chimiques de référence.

1.2.5.2 Nucléation primaire hétérogène.

Les nouveaux germes se forment de préférence sur des supports et non à côté. Ceci se vérifie aux sursaturations faibles où la nucléation homogène se fait difficilement : il peut alors apparaître des cristaux par nucléation hétérogène, sachant que des poussières peuvent aussi servir de support à la nucléation hétérogène.

La taille critique du germe est la même que celle dans le cas homogène, par contre, l'énergie critique d'activation de germination hétérogène est plus faible, puisqu'il faut moins de molécules pour former la calotte sphérique en nucléation hétérogène, par rapport à la sphère complète en nucléation homogène.

La Figure 1-2 représente la création d'un germe cristallin à l'interface d'un solide support, par germination hétérogène. θ est l'angle de contact du germe cristallin avec la surface étrangère, γ_{cl} représente la tension interfaciale entre le germe et la solution, γ_{sl} la tension interfaciale entre la surface étrangère et la solution, γ_{cs} la tension interfaciale entre le germe et la surface

étrangère, S_a est l'aire de l'interface germe / surface étrangère, et S_l est l'aire du germe représenté sur cette figure par une calotte sphérique.

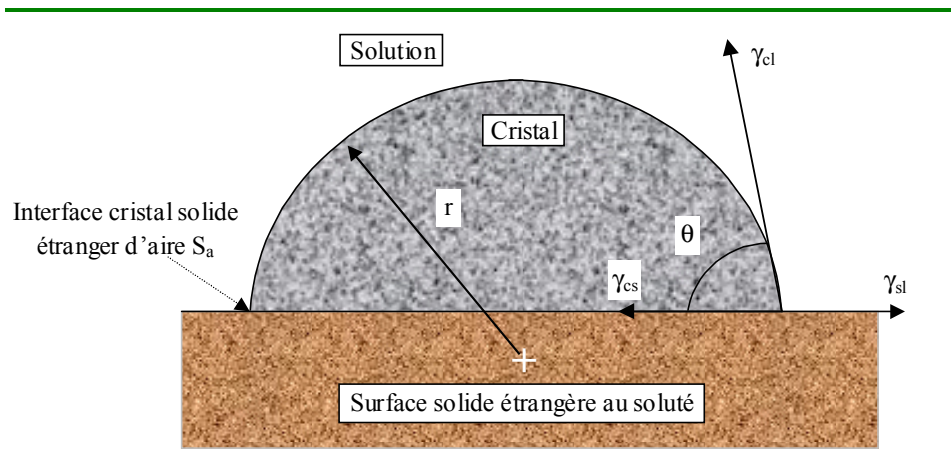


Figure 1-2 : Formation d'un germe cristallin par germination hétérogène.

Ainsi, l'équation de Young donne :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cdot \cos(\theta) \quad (1-55)$$

Et l'énergie libre d'activation s'écrit :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1-56)$$

soit

$$\Delta G_{\text{hétérogène}} = (\mu^s - \mu^l) \cdot \Delta n + S_l \cdot \gamma_{cl} + S_a (\gamma_{cs} - \gamma_{cl}) \quad (1-57)$$

Le germe critique correspond à une sphère incomplète, moins de molécules sont donc nécessaires pour le former, d'où :

$$\Delta G_{\text{hétérogène}}^* = \Delta G^* \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos(\theta) + \frac{1}{4} \cos^3(\theta) \right) \quad (1-58)$$

Le Tableau 1-2 donne quelques cas particuliers de germination primaire hétérogène selon l'angle de contact entre le germe et la surface du solide support.

Angle de contact	Énergie libre d'activation critique	Remarque
$\theta = 180^\circ$	$\Delta G_{\text{hétérogène}}^* = \Delta G_{\text{homogène}}^*$	Le germe n'a pas d'affinité avec la surface
$\theta = 90^\circ$	$\Delta G_{\text{hétérogène}}^* = \Delta G_{\text{homogène}}^* / 2$	
$\theta = 0^\circ$	$\Delta G_{\text{hétérogène}}^*$ tend vers 0	le germe mouille de plus en plus la surface

Tableau 1-2 : Cas particuliers de germination primaire hétérogène .

1.2.5.3 Nucléation secondaire.

La présence de cristaux dans une phase fluide sursaturée peut donner lieu à une nucléation dans un domaine de sursaturation où il ne devrait pas y avoir de nucléation spontanée, c'est la nucléation secondaire. Les collisions entre germes apparaissent comme étant la principale cause de création de cristaux par nucléation secondaire, dans la plupart des cristallisoirsensemencés agités.

Comme l'explique Strickland-Constable⁶ (1972), deux hypothèses peuvent être considérées : les molécules de nucleus sont

- a) soient issues de la phase solide ;
- b) soient issues du soluté de la phase liquide.

Dans le cas a), on pourrait croire que la nucléation secondaire est formée par la simple attrition des germes par collision, mais cette explication n'est pas satisfaisante puisque le taux de nucléation est souvent fortement dépendante de la sursaturation (Cise et Randolph⁷ (1972)). L'explication que l'on peut apporter est la suivante :

Selon l'équation de Gibbs-Thomson, la taille critique est inversement proportionnelle à la sursaturation. Ainsi, les particules plus petites que cette taille critique se redissolvent, tandis que les plus grandes survivent. D'où, une dépendance de la nucléation secondaire par attrition avec la sursaturation : c'est ce que l'on peut appeler la théorie de la survie.

La production de nuclei par collision est simplement due à une brisure mécanique, mais il est nécessaire de faire intervenir la solubilité d'excès des très petits cristaux (effet de Gibbs-Thomson) pour expliquer la dépendance abrupte du taux de nucléation avec la sursaturation.

Cela peut être un moyen de production de particules de très petites tailles. En effet, il serait possible d'introduire des germes en solution sursaturée, stimuler la nucléation secondaire par collisions et seules les particules de tailles supérieures à la taille critique survivent.

Dans le cas b), si l'on considère que les nuclei sont formés dans la phase fluide, à première vue, on pourrait penser que la forte pression hydrostatique puisse augmenter la sursaturation, mais ceci ne peut pas expliquer la nucléation par collision de glace, où le solide est moins dense que le liquide, donc la sursaturation devrait diminuer avec la pression.

Mullin et Leci⁸ (1972) considèrent un cas intermédiaire entre a) et b) : dans le cas de l'acide citrique, des clusters de molécules se forment dans la phase liquide. Ces derniers peuvent s'attacher à la phase solide, où ils grossissent et par conséquent se détachent par les forces fluides pour former des nuclei. Les forces hydrodynamiques, de gradient radial très abruptes près du point d'approche, seraient responsables de la production de très petits cristaux par rupture. C'est un mécanisme mixte liquide / solide, de nucléation par l'action du cisaillement par le fluide.

1.2.5.4 Cinétique de nucléation.

La cinétique de nucléation est exprimée par J qui est le nombre de cristaux se formant dans une solution sursaturée par unité de volume et par unité de temps ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) :

$J = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$, où K_0 est le facteur cinétique (valant entre 10^8 et $10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ selon le couple cristal-solution considéré).

On peut aussi écrire, selon Boistelle² (1985) et en accord avec la démarche de Cournil et Gohar⁴ (1989) :

$$J = nN_0 v \cdot \exp\left(-\frac{f \cdot \Omega^2 \cdot \gamma^3}{(RT)^3 \cdot \ln^2(S)}\right) \quad (1-59)$$

où f est un rapport de facteurs de forme, v est la fréquence (s^{-1}) à laquelle le rayon r du nucleus devient supérieur à la taille critique r^* par gain d'une molécule.

Cette équation fait apparaître que la cinétique de nucléation J est fonction de la concentration de la solution par rapport à la phase qui va précipiter, puisqu'elle est proportionnelle à n fois la solubilité N_0 , exprimée en nombre de moles par cm^3 .

Par identification : $K_0 = n \cdot N_0 \cdot v$.

La nucléation sera d'autant plus facile que la probabilité de rencontre des molécules est grande. C'est le cas dans les solutions où la solubilité est grande, et d'autant plus si les concentrations des composants des germes sont grandes. Au contraire, si l'on est dans un domaine de faible solubilité, il n'y aura aucune nucléation dans des délais raisonnables, même à très fortes sursaturations. La nucléation sera donc toujours plus facile dans un bon solvant.

La sursaturation joue un rôle dans le phénomène de nucléation. $1/J$ représente le temps nécessaire pour obtenir statistiquement un germe dans un mètre cube de solution sursaturée. Si S est faible, $1/J$ peut atteindre 10^{23} années, mais au delà d'une certaine valeur, la fréquence de nucléation augmente énormément. Il existe donc une sursaturation critique S^* en dessous de laquelle la fréquence de nucléation est quasiment nulle et au dessus de laquelle elle devient catastrophique.

Pour $1 < S < S^*$, les solutions sont sursaturées, mais restent dans un état métastable ;

Pour $S > S^*$, la nucléation est spontanée.

En d'autres termes, on pourrait dire que pour $S = 1$ on est au produit de solubilité de la phase cristalline, alors que pour $S = S^*$, on atteint le produit de formation. Cette zone métastable diminue si les concentrations augmentent, si l'agitation augmente, ou si la nucléation hétérogène intervient. À forte sursaturation, le germe critique devient très petit et la nucléation est de plus en plus spontanée.

Le temps qui sépare le moment où la sursaturation a été établie et celui où la nucléation a lieu est appelé temps de latence, ou temps d'induction. Ce laps de temps comprend aussi la durée nécessaire pour que la cristallisation atteigne un niveau observable, par croissance du nucleus primaire. Ce temps d'induction est un concept purement expérimental que l'on peut pourtant relier à la vitesse de germination (Söhnel et Mullin⁹ (1988)) par différentes méthodes, selon le type de détection de la germination.

1.2.6 Croissance.

1.2.6.1 *Facteurs influençant la croissance.*

Comme pour la nucléation, plus la solubilité est grande, plus la cinétique de croissance est grande. En règle générale, la température est un paramètre très sensible qui peut faire varier considérablement les cinétiques. Par exemple, Liu et al.¹⁰ (1972) ont montré expérimentalement la dépendance en sursaturation et en température du taux d'intégration de surface pour la croissance des faces (110) des cristaux d'hepta-hydrate sulfate magnésium à partir de solutions aqueuses. La croissance de cristaux à partir d'une solution implique deux phénomènes intervenant en série :

- ♦ le transport du soluté du volume de la solution sursaturée jusqu'à la surface du cristal ;
- ♦ l'incorporation du soluté dans le réseau cristallin, appelée communément intégration de surface.

Le taux de croissance peut être limité par la diffusion du soluté à la surface du cristal ou par l'intégration de particules dans le réseau cristallin. Ainsi, les dépendances en taille du taux de croissance peuvent résulter des différences dans les transferts de masse solution-particule en fonction de la taille de particules (Randolph¹¹ (1972)).

Les processus de solvation, de désolvation et de formation de complexes jouent aussi sur les cinétiques de croissance. Ainsi, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible.

L'agitation favorise la croissance jusqu'à un certain point, mais celle-ci tend vers une vitesse limite imposée par la diffusion superficielle, ou plus généralement l'intégration de surface.

1.2.6.2 *Cinétiques globales de croissance des cristaux.*

Dans le cas de la formation de cristaux relativement petits, il est quasiment impossible de suivre la croissance, c'est à dire les vitesses d'avancement des faces individuelles, et l'on se contente de suivre une cinétique globale.

Lorsque les germes poussent, ils appauvrissent plus ou moins vite la solution, et suivre la concentration globale en solution donne une image de la croissance des germes. Bien sûr, les courbes obtenues contiennent une part de nucléation et une part de croissance, elles sont donc difficilement exploitables pour en tirer une vitesse de croissance, car en plus, le nombre de cristaux est très variable d'une expérience à une autre, lorsque l'on fait varier la sursaturation. Cependant, cette méthode est pratique pour étudier l'effet d'un additif (sur le temps d'induction, ou sur la croissance) ou le changement d'une condition expérimentale, telle que l'application d'ultrasons.

On peut aussi s'affranchir de la nucléation par l'introduction de germes calibrés dans une solution sursaturée en zone métastable. Dans ce cas, à sursaturation pas trop élevée, on évite la nucléation et la variation de la concentration est due à la croissance uniquement.

1.2.7 Agglomération.

Les agglomérats sont des ensembles de deux particules, ou plus, fortement liées (par des liaisons cristallines, par exemple), tandis que les agrégats, aussi appelés floculats, correspondent à des ensembles de deux particules, ou plus, faiblement liées (par des forces de Van der Waals, par exemple).

Des agrégats peuvent être amenés à s'agglomérer, voire même à coalescer. Dans ce dernier cas, la fusion des particules entre-elles conduit à la perte de leur individualité. La coalescence des particules empêche donc la redispersion de ces dernières par désagglomération.

L'agglomération est un phénomène très important intervenant au cours des réactions de cristallisation, et cela d'autant plus lorsque les particules formées sont de très petites tailles et plutôt insolubles (Mersmann¹ (1994)).

Dans les opérations de précipitation conduisant à des particules nanométriques, il est souvent difficile de distinguer les étapes de nucléation, de croissance et d'agglomération.

Deux types d'agglomération, classiquement désignés par primaire et secondaire, peuvent être rencontrés. L'agglomération primaire concerne des micro-particules de taille inférieure au micromètre. Elle est fortement dépendante des forces d'attraction de Van der Waals, des forces coulombiennes de répulsion et des forces d'interactions répulsives ou attractives. L'agglomération secondaire est provoquée soit par le mouvement brownien des particules (agrégation péricinétique ou brownienne) pour des particules de taille très faible, soit par les forces de cisaillement de la suspension dues aux conditions d'agitation (agrégation orthocinétique ou laminaire) pour des particules de taille supérieure.

Pour obtenir des agglomérats ou agrégats, les particules ou cristaux doivent se rencontrer et rester suffisamment longtemps en contact pour permettre leur adhésion. Les paramètres clés sont l'hydrodynamique du système (mélange, turbulence locale), la nature du solvant (viscosité, masse volumique), la température, la taille et la forme des cristaux ou particules, la densité des cristaux dans la suspension, la sursaturation et la vitesse de croissance, et les forces de cohésion.

La cinétique d'agglomération sera d'autant plus grande que :

- ♦ les cinétiques de cristallisation seront grandes ;
- ♦ la sursaturation sera élevée ;
- ♦ le milieu sera fortement agité.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DU DIOXYDE DE TITANE

Maintenant que les éléments de base de la thermodynamique des solutions d'électrolytes d'une part, et des procédés de précipitation d'autre part, ont été rappelés, nous allons nous intéresser plus précisément au procédé de précipitation du dioxyde de titane que nous allons considérer par la suite, et aux solutions de sulfate de titanyle qui donneront naissance à la phase solide par le biais de ce procédé.

Après quelques généralités sur le dioxyde de titane, nous verrons quels sont les différents procédés permettant sa production à l'échelle industrielle. Ensuite, nous étudierons plus en détail les procédés de précipitation par hydrolyse thermique, pour essayer de saisir les grands principes (synthèse à la page 60) qui les régissent et qui permettent d'expliquer la formation de la phase solide, de structure cristalline anatase ou rutil. Nous verrons aussi quelles voies peuvent être envisagées pour obtenir des nano-particules en affinant quelque peu ces procédés classiques.

Finalement, nous nous intéresserons à la structure chimique des solutions aqueuses de sulfate de titanyle en milieu sulfurique parce qu'elles constituent le point de départ de ces réactions de précipitation. À partir des travaux antérieurs réalisés sur le sujet, nous chercherons à identifier les différents complexes que l'ion métallique Ti^{4+} peut former en solution aqueuse : les hydroxo-complexes en milieu acide, mais aussi les sulfato-complexes en présence d'ions sulfate. Nous concluons cette étude bibliographique par une étude de cohérence (paragraphe 2.4.4, page 83) et deux tableaux de synthèse reprenant les équilibres envisageables en milieu acide (Tableau 2-6, page 85) et en présence de sulfate (Tableau 2-7, page 86).

2.1 Généralités concernant le dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une poudre blanche lumineuse, obtenue à partir de minerais de titane, qui a de fait le pouvoir de tout pigmenter. Par l'éclat, l'opacité et la durabilité que le TiO_2 apporte, ce pigment blanc constitue un ingrédient crucial lors de la fabrication des peintures (57% de la consommation globale), plastiques (21%), papiers (14%), gommes, céramiques et fibres synthétiques (ECN¹² 2000). Il est aussi incorporé comme agent de blanchiment dans des cosmétiques et des dentifrices.

Les particules de TiO_2 constituant les poudres pigmentaires sont de très petites tailles, de l'ordre de $0,25\mu m$, ce qui leur confère un plus grand pouvoir couvrant. En effet, pour une plus efficace dispersion de la lumière, le diamètre du TiO_2 pigmentaire doit être plus petit que la moitié de la longueur d'onde de la lumière devant être dispersée. Comme l'œil humain est sensible particulièrement à la lumière jaune - verte (de longueur d'onde de l'ordre de $0,55\mu m$), la taille optimale théorique pour les particules de pigments TiO_2 se situe entre $0,2\mu m$ et $0,3\mu m$ de diamètre. En cosmétique, des particules particulièrement fines, de l'ordre de 15 à 50 nm, sont introduites dans les écrans solaires.

Le dioxyde de titane est un composé très stable et pratiquement insoluble, car très inerte chimiquement, sauf dans l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique chauds.

C'est un solide présentant au moins trois polymorphes : rutile, anatase et brookite. Seules les structures cristallines anatase et rutile sont employées techniquement et commercialement, c'est pourquoi nous ne considérerons plus que ces deux formes du dioxyde de titane dans la suite de notre étude. La phase anatase est métastable, tandis que la phase rutile est thermodynamiquement stable.

La Figure 2-1 présente les modes d'obtention de ces principales organisations cristallines. Statistiquement, la phase anatase est plus probable que celle rutile, car les liaisons ont lieu au niveau des arêtes non-coplanaires, plutôt que coplanaires, des octaèdres. La condensation en anatase est plus probable qu'en rutile, mais moins stable, et peut donc constituer une étape intermédiaire à l'obtention de la phase rutile.

De façon générale, lorsqu'un solide possède différentes variétés allotropiques, c'est la phase de moindre stabilité et de plus forte solubilité qui précipite en premier. Cette phase métastable se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable au cours du vieillissement. La précipitation des oxydes de titane suit cette règle générale, et donne d'abord une phase anatase, puis une phase rutile.

Dans les minerais, le titane et le fer sont le plus souvent associés sous la forme d'oxydes mixtes, ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Le principal minerai de titane est l'ilménite, oxyde mixte de type $(\text{TiO}_2, \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$, dont la teneur en TiO_2 est de 30 à 70 %.

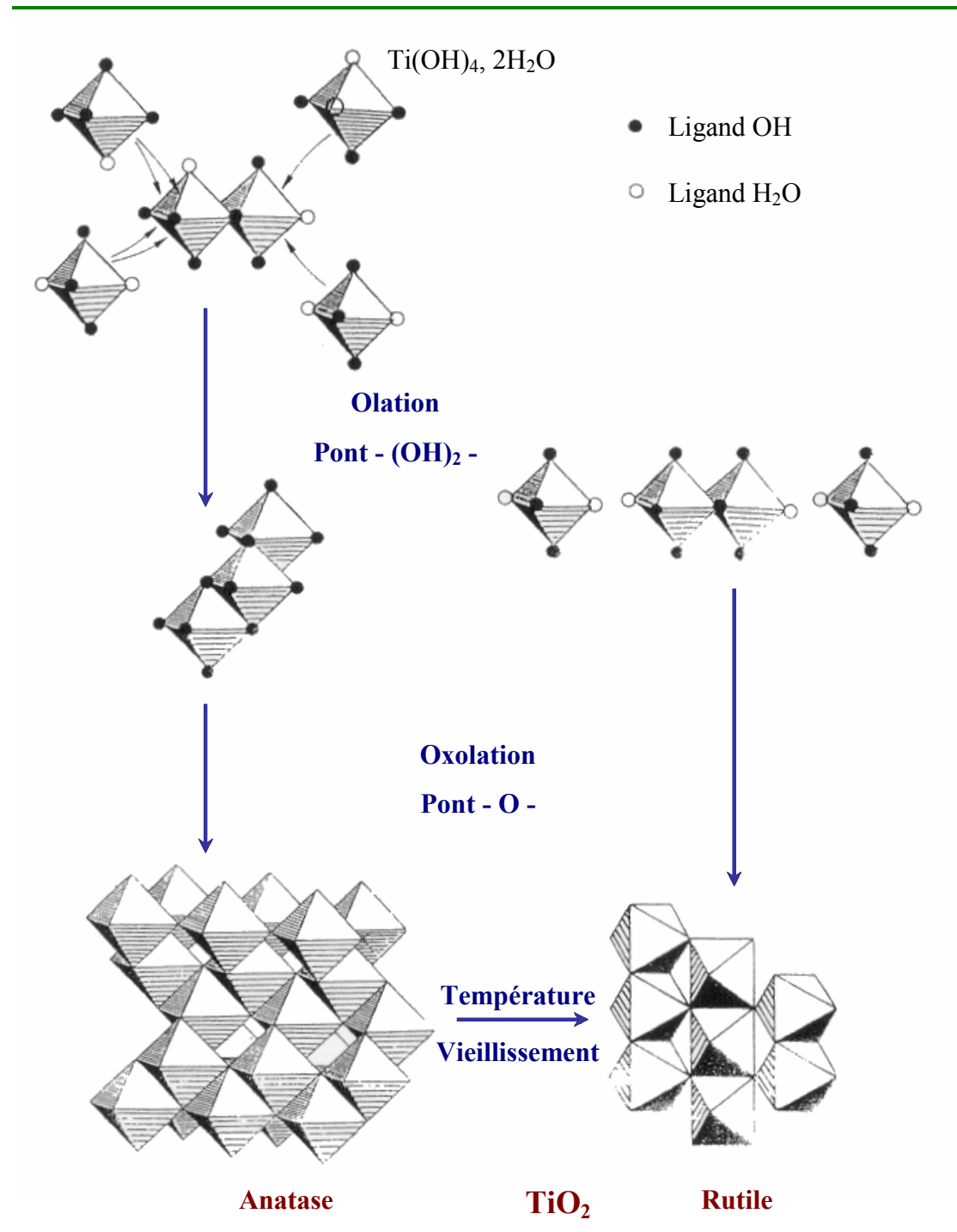


Figure 2-1 : L'obtention des formes cristallines du dioxyde de titane, anatase et rutile. (d'après Raskopf¹³ (1990))

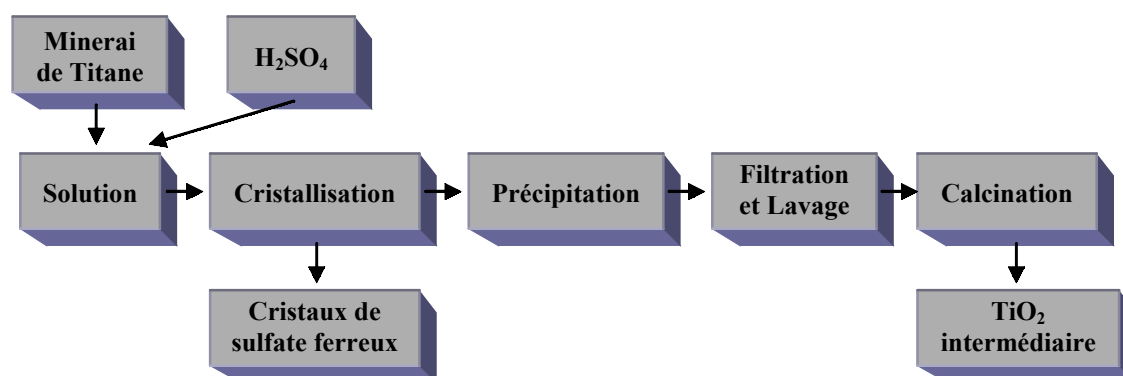
2.2 Procédés industriels de production du dioxyde de titane.

Au niveau industriel, deux méthodes principales de production sont pratiquées en vue de l'obtention de poudres de dioxyde de titane, à partir de minerais. Le procédé sulfate, historiquement le plus ancien, reste le principal en Europe ; dans le reste du monde le procédé chlorure l'a suppléé depuis, notamment aux États-Unis.

L'acide sulfurique ou le chlore est utilisé pour réagir avec le titane des matières premières, séparant ainsi le titane des impuretés contenues dans les minerais. Les formes cristallines anatase et rutilé peuvent être produites par ces différents procédés.

L'organigramme de la Figure 2-2 illustre de façon simplifiée ces deux voies de production du TiO_2 intermédiaire, c'est-à-dire le dioxyde de titane brut qui sera ensuite traité spécifiquement selon l'utilisation finale à laquelle il est destiné.

(a) Procédé Sulfate



(b) Procédé Chlorure

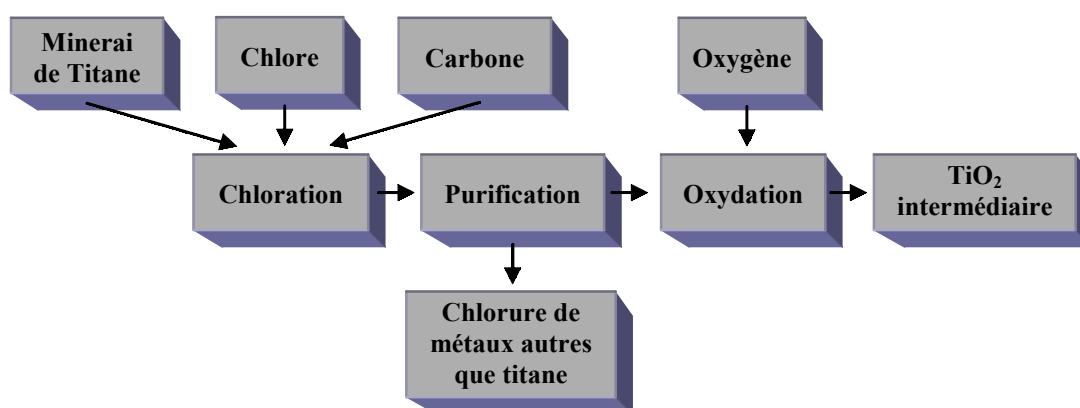
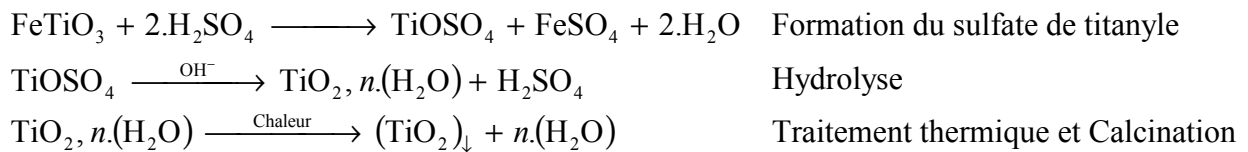


Figure 2-2 : Modes de fabrication des produits intermédiaires de dioxyde de titane.

2.2.1 Le procédé sulfate.

La méthode sulfate est un procédé rendu commercial en 1931, produisant du TiO_2 de forme anatase et plus tard (1941) du TiO_2 de forme rutile. Le point de départ de la production de TiO_2 par voie sulfurique sont les minerais d'ilménite (FeTiO_3) et les scories de titane, c'est-à-dire les résidus produits lors de l'extraction du fer des minerais d'ilménite.

Dans ce procédé, après broyage, le minerai contenant le titane est dissous dans de l'acide sulfurique (concentré à 85- 92 %) vers 150°C , donnant lieu ainsi à une solution de sulfates de titane, de fer et d'autres métaux (voir la Figure 2-2 (a)). Une partie des ions Fe^{2+} est éliminée de la solution, lors du refroidissement, par cristallisation de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le TiO_2 intermédiaire de taille pigmentaire ($0,25\ \mu\text{m}$) est produit au moyen d'une série d'étapes incluant réduction chimique, filtration, précipitation, lavage et calcination. La solution de Ti(IV) est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) est séparé par filtration et lavage, puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. L'introduction de germes d'anatase ou de rutile permet d'orienter la cristallisation. La structure cristalline, anatase ou rutile, est contrôlée durant les phases de nucléation et de calcination. Le schéma réactionnel mis en œuvre lors de ce procédé est généralement décrit et décomposé en trois étapes principales, selon les réactions chimiques suivantes :



À partir du dioxyde de titane hydreux obtenu par l'hydrolyse du sulfate de titanyle, et après ébullition pendant plusieurs heures, la précipitation est réalisée.

La chaleur, fournie lors du traitement thermique ou de la calcination, permet de retirer l'eau contenue au sein du précipité de dioxyde de titane hydreux.

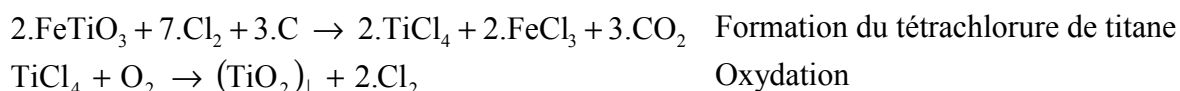
La forme cristalline précipitée est préférentiellement de type anatase ; cependant, selon le type de germes ajoutés (petits cristaux de TiO_2 de cristallinité et de granulométrie drastiquement contrôlées), le rutile comme l'anatase peut être formé pendant l'étape de calcination, si la température du four de calcination est suffisante (de l'ordre de 1000°C) pour permettre la conversion de l'anatase en rutile.

Le procédé sulfate permet de produire les deux formes du TiO_2 , l'anatase étant préférentiellement utilisé pour des papiers et des élastomères de hautes qualités, et le rutile étant plutôt utilisé pour les peintures et autres enduits, plastiques et céramiques.

2.2.2 Le procédé chlorure.

La méthode chlorure a été développée et commercialisée par DuPont vers 1950 pour produire du TiO_2 de forme rutile. Le procédé chlorhydrique utilise principalement du rutile minéral, ou des scories enrichies par re-concentration en titane, comme produit initial de la production de TiO_2 . Ce procédé comprend deux réactions en phase vapeur anhydrique à hautes températures. Le minerai de titane réagit avec le chlore gazeux, par carbochloration en lit fluidisé vers $800 - 1000^\circ\text{C}$, sous des conditions de réduction pour former du tétrachlorure de titane et des impuretés de chlorure métallique, qui seront ensuite supprimées (voir la Figure 2-2 (b)).

Le TiCl_4 gazeux est condensé, puis hautement purifié par distillation. Il est ensuite oxydé à haute température vers 1400°C pour produire le TiO_2 intermédiaire d'un éclat excellent. L'étape d'oxydation dans le procédé chlorure permet un étroit contrôle de la distribution de taille des particules et du type de cristal, permettant la production du TiO_2 avec un haut pouvoir couvrant et une profonde intensité colorante. Ce procédé, nécessitant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de rutile. Les réactions chimiques globales s'écrivent :



2.2.3 Choix technologiques.

Reck et Richards¹⁴ (1997) ont décrit la mise en œuvre industrielle de ces deux procédés, en apportant notamment des informations comparatives sur les plans économique, énergétique et écologique. Leur étude montre clairement que la voie sulfurique est préférable d'un point de vue économique, car elle consomme bien moins d'énergie par kilogramme de dioxyde de titane produit que la voie chlorhydrique (respectivement 72 MJ.kg^{-1} contre 102 MJ.kg^{-1}) ; mais il en ressort aussi que la voie sulfurique est bien plus polluante en générant de forts taux d'acidité et des traces de métaux dans les eaux de rejet.

Le procédé sulfurique est perçu comme étant moins respectueux de l'environnement, mais le recyclage ou la neutralisation de l'acide, combiné aux développements de sous-produits, peut le rendre aussi propre que la voie chlorhydrique (ECN¹² 2000).

Par ailleurs, la voie sulfurique génère des coûts de production importants et, avec le traitement conjoint de l'acide, elle devient plus coûteuse à mettre en place que la voie chlorhydrique.

Cette dernière permet l'obtention d'un produit plus pur, avec un domaine de taille de particules plus resserré, mais les pigments de type anatase ne peuvent être produits que par le procédé sulfate, ce qui le rend incontournable pour certaines applications.

Par les procédés sulfate et chlorure, les produits intermédiaires sont des agglomérats de cristaux de TiO_2 de taille pigmentaire ($0,25 \mu\text{m}$), qui doivent être séparés (broyage) pour des performances optiques optimales. Selon les exigences de l'utilisation finale, plusieurs méthodes de traitement par voie humide sont utilisées pour modifier le TiO_2 , notamment la

précipitation d'oxydes hydreux de silice, d'aluminium, ou de zinc sur la surface de la particule du pigment. Des traitements individuels d'oxyde hydreux ou des combinaisons de plusieurs de ces traitements peuvent être utilisés pour optimiser la performance pour des applications spécifiques.

L'approvisionnement en minerai de titane est crucial pour la fabrication de pigments de dioxyde de titane. Bien que le titane soit placé parmi les dix premiers éléments en abondance, c'est à de faibles concentrations qu'il est largement présent dans la nature. Des opérations d'exploitation minière et de production minérale efficaces sont nécessaires pour développer un approvisionnement viable en minerai, pour faire face aux exigences économiques qu'imposent la fabrication du TiO_2 . Actuellement, c'est en Inde que se trouve la plus grande réserve de minerais d'ilménite, d'une très grande richesse puisqu'ils contiennent environ 60% de TiO_2 (Nair¹⁵ 2000).

Selon l'application finale à laquelle on le destine, le dioxyde de titane que l'on produit doit être de la forme anatase ou rutil.

Si l'on veut obtenir du dioxyde de titane de structure cristalline anatase, le procédé sulfate s'impose. En effet, en l'absence de germes de type rutil, ce procédé conduit préférentiellement à la forme anatase. À l'inverse, la température nécessaire à la mise en œuvre du procédé chlorure empêche l'obtention de TiO_2 anatase, et donne lieu nécessairement à la forme rutil.

Le procédé sulfate reste donc incontournable pour produire des poudres de structure cristalline anatase, nécessaires pour certaines applications spécifiques.

Après la description de ces deux procédés classiquement employés au niveau industriel pour produire des poudres de dioxyde de titane, nous nous intéresserons donc plus précisément au procédé sulfate et plus généralement à tous ceux basés sur la précipitation par hydrolyse thermique d'une solution comportant du titane en milieu sulfurique ou non, afin de comprendre pourquoi et comment le procédé sulfate, que nous considérons par la suite, conduit préférentiellement à la forme anatase du TiO_2 .

2.3 Procédés de précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.

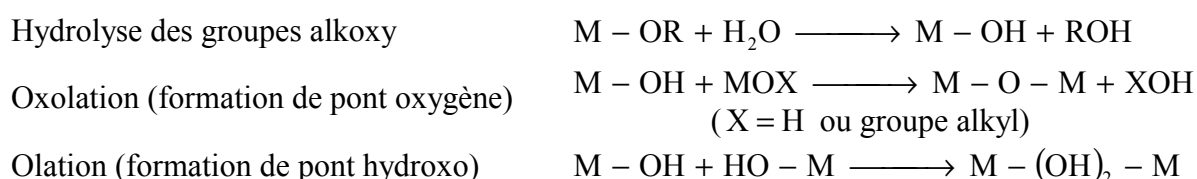
Les procédés industriels d'obtention du dioxyde de titane par hydrolyse thermique, en milieu sulfurique ou non, ont fait l'objet d'études antérieures. La relecture de l'ensemble de ces études permet d'apporter des pistes non-négligeables dans la compréhension des mécanismes de formation des particules de TiO_2 à partir de solutions de sulfate de titanyle (TiOSO_4), en milieu sulfurique, par hydrolyse thermique.

2.3.1 *Précurseur de la phase solide.*

Quel que soit le procédé choisi, l'obtention de particules solides d'oxyde implique nécessairement un précurseur, c'est-à-dire une espèce chimique en solution qui passe de la phase liquide à la phase solide. L'étude du procédé du point de vue cinétique nécessite la détermination de la sursaturation de la solution précipitante, ce qui demande de bien définir le précurseur.

Sanchez et Ribot¹⁶ (1994) rappellent les bases théoriques servant de fondement à la compréhension des processus de précipitation des alkoxydes. Ils s'intéressent plus précisément à la méthode sol-gel, qui rend aisée la synthèse de nano-composites en permettant l'ajustement de l'échelle sub-micronique à nanométrique du degré d'interpénétration des composants organiques et inorganiques. La chimie impliquée dans les procédés sol-gel est basée sur la polymérisation inorganique.

Dans les voies organiques, les précurseurs sont généralement des composés métallo-organiques, tels que les alkoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$, avec $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}$ et $\text{OR} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$. Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation d'un réseau macromoléculaire basé sur le métal oxo. Trois types de réactions sont susceptibles de se produire :



L'olation est une réaction d'addition nucléophile qui peut avoir lieu quand la coordination du centre métallique n'est pas complètement satisfaite. Le groupe hydroxo nucléophile entre alors dans la sphère de coordination insaturée du métal. La cinétique de l'olation est généralement plus rapide que celle de l'oxolation, parce que les étapes de transfert de proton et de départ de groupe ne sont pas nécessaires.

Ces trois réactions (hydrolyse, oxolation, olation) peuvent être impliquées dans le processus de transformation du précurseur du métal alkoxyde en réseau macromoléculaire d'oxo-métal. Le degré d'insaturation du centre métallique (c'est-à-dire $\text{N} - \text{Z}$, où l'état d'oxydation Z est plus petit que le nombre usuel de coordinations N dans le réseau oxyde correspondant) est la force motrice de leur très forte réactivité.

La voie normale des réactions d'hydrolyse-condensation pour des alkoxydes métalliques tétravalents $M(OR)_4$, avec $M = Ti, Sn, Zr, Ce$, dissous dans un solvant, conduit à la précipitation des composés polymérisés hors de ce solvant. Les atomes des métaux tendent à auto-réguler leur réactivité, c'est-à-dire à compenser leur coordination contrariée, en augmentant le nombre de molécules coordinatives, utilisant leurs orbitales libres pour accepter des électrons venant de ligands nucléophiles. Cette expansion de la coordination apparaît généralement par solvation ou pont alkoxy.

2.3.2 *Procédés d'obtention de dioxyde de titane par hydrolyse thermique.*

Weiser et Milligan¹⁷ (1934) ont mené diverses études par diffraction de rayons-X, afin de caractériser les dioxydes de titane hydreux obtenus selon différents modes opératoires (à partir de différentes solutions, par hydrolyse à température ambiante ou proche de l'ébullition, et sans ou avec vieillissement à température ambiante de 14 à 30 semaines). Le Tableau 2-1 reprend les principales méthodes de préparation par hydrolyse thermique qu'ils ont envisagées et les résultats spectroscopiques issus de leurs observations.

Selon leur étude, tous les procédés de préparation à froid (par précipitation à température ambiante ou par oxydation) conduisent à du TiO_2 amorphe, même après vieillissement. Par contre, à chaud (hydrolyse à $100^\circ C$), l'apparition d'une phase cristalline est toujours observée aux rayons-X, de structure rutile ou anatase selon la solution de départ. Par ailleurs, si l'on fait subir une calcination à $1000^\circ C$ aux oxydes hydreux obtenus à froid, il apparaît des cristaux de structure cristalline de type rutile, avec quelques traces d'anatase.

Description de la méthode	Observations (rayons-X)
Hydrolyse de $TiCl_4$ à ébullition	Structure cristalline Rutile
Hydrolyse de $Ti(NO_3)_4$ à ébullition	Structure cristalline Rutile
Hydrolyse de $Ti(SO_4)_2$ à ébullition	Structure cristalline Anatase

Tableau 2-1 : Cristallinité observée du précipité selon les méthodes considérées par Weiser et Milligan¹⁷ (1934).

Sullivan et Cole¹⁸ (1959) ont étudié les dioxydes de titane hydreux obtenus par le procédé industriel de précipitation par hydrolyse d'une solution de sulfate de titanyle. Ils ont ainsi montré par diffractions de rayons-X et d'électrons (MEB) que le dioxyde de titane hydreux consiste en une agglomération de très petits cristaux d'anatase avec de l'eau adsorbée. Les dioxydes de titane hydreux, obtenus par hydrolyse à partir d'une solution de sulfate de titanyle, sont toujours de structure cristalline anatase et non rutile. Ces auteurs ont complété leur étude par des analyses thermiques qui révèlent que la perte de l'eau adsorbée aux flocculats a lieu aux environs de $150^\circ C$ et que, lors de la calcination, la transformation de la structure anatase en rutile se produit entre 700 et $950^\circ C$.

Jere et Patel¹⁹ (1961) ont caractérisé des hydroxydes de titane, obtenus par précipitation de solutions de $TiCl_4$, par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à de la diffraction de rayons-X (DRX) et par étude de spectres infrarouges. Ils ont ainsi mis en évidence que la nature amorphe des hydroxydes de titanyle (sous la forme de $TiO(OH)_2$) et la présence de liaisons hydrogènes de groupes hydroxyles suggère une nature polymérique de ces hydroxydes. Selon leurs mesures expérimentales, le pic endothermique dû à la perte de l'eau

des hydroxydes se situe à 160°C. Ce pic est suivi d'un pic exothermique vers 250°C correspondant à la conversion du dioxyde de titane amorphe en la forme cristalline anatase du TiO_2 . Puis un large pic entre 600 et 700°C, qui s'étend bien au delà, témoigne de la lente transformation du réseau cristallin anatase en rutile.

Par ailleurs, ils ont remarqué que des échantillons, laissés pendant neuf mois à température ambiante, présentent en DRX de très faibles lignes de forme anatase de dioxyde de titane.

Lors de la précipitation hydrolytique de TiO_2 à partir de solutions d'acide sulfurique, des bases, c'est-à-dire des hydroxydes, sont formées : hydroxyde de Ti (IV), sous forme de $\text{Ti}(\text{OH})_4$, et hydroxyde de titanyle $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Dolmatov et Sheinkman²⁰ (1970) ont étudié la structure de ces hydroxydes de titane par diffraction de rayons-X et par thermographie d'échantillons d'hydroxyde de titane, préparés par hydrolyse thermique de solutions d'acide sulfurique et hydrochlorique de Ti (IV). Ils ont conduit, à partir du sulfate de titanyle, deux types d'essais expérimentaux, selon deux procédés distincts, résumés dans le tableau suivant :

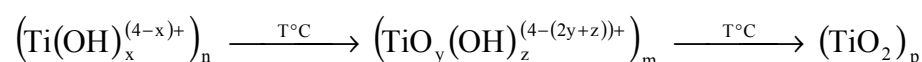
Description de l'essai	Taille des cristallites	Structure
$\text{TiOSO}_4 + \text{Base} (\text{NH}_4\text{OH} \text{ ou } \text{NaOH}) \text{ à froid}$	5 nm environ	Anatase 100%
$\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \text{ à ébullition}$	15 à 18 nm	Anatase 100%

Tableau 2-2 : Structure cristalline du précipité selon les essais menés par Dolmatov et Sheinkman²⁰ (1970).

Tous ces essais ont mené à la structure anatase, quelle que soit la température, contrairement aux essais effectués à partir de TiCl_4 . On peut donc supposer que les complexes de titane, spécifiquement formés dans les solutions d'acide sulfurique, doivent probablement favoriser cette structure cristalline. L'étude thermographique révèle un pic endothermique à 200°C correspondant à la déshydration. La température de cet effet suggère que la déshydration a lieu par le départ des groupes hydroxyles attachés au TiO_2 par liaisons de coordination ou chimique.

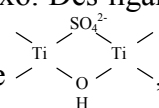
Selon Dolmatov et Sheinkman²⁰ (1970), l'hydrolyse thermique, c'est-à-dire l'hydrolyse à température proche de l'ébullition, favorise la formation d'une structure cristalline dans les solutions d'acide hydrochlorique et sulfurique, en présence ou non de nuclei.

D'après les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs, la formation du dioxyde de titane peut être vue comme résultant d'une série de complexes multinucléaires hydroxo et oxo selon le schéma réactionnel suivant :



Cette formation a donc lieu par le biais de réactions d'olation, de dépolymérisation partielle de groupes -ol et d'oxolation.

L'hydroxyde amorphe est obtenu à partir de solutions d'acides minéraux monobasiques par substitution de l'acide ligand, tel que HSO_4^- , dans le complexe $(\text{Ti}(\text{OH})_x\text{L}_{4-x})$ par les groupes hydroxo, avec formation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$. De tels composés forment des précipités d'hydroxyde amorphe, avec l'aide de liaisons hydrogène ou de ponts oxo. Des ligands acides

polybasiques comme SO_4^{2-} , qui forment des ponts assez stables de type , sont plus difficiles à remplacer par des groupes hydroxo et favorisent le maintien d'une orientation moléculaire définie lors de la formation du précipité.

De là vient le fait que les ions sulfate ne peuvent pas être complètement retirés des produits de l'hydrolyse formés dans des solutions d'acide sulfurique. Toutefois, il faut se souvenir que, comme les produits sont toujours de structure bien définie anatase ou rutile, cette présence de fonctions acides n'est vraie que pour caractériser la chimie de surface de ces produits. La structure finale est principalement déterminée par la rétention d'une quantité considérable de groupes hydroxyles libres capables de dissociation, et d'une certaine quantité de groupes -OH avec des protons mobiles capables de substitution.

Bekkerman et al.²¹ (1976) ont étudié la relation entre la composition des solutions de titane (IV), les conditions de précipitation, et la structure des produits obtenus par hydrolyse thermique. Par diffraction de rayons-X, ils ont déterminé la structure des hydroxydes obtenus par thermo-hydrolyse de solutions de titane de concentrations de 0,8 à 1,0 mol.l⁻¹ (préparées par dissolution, à 50°C, d'hydroxyde de titane amorphe dans des solutions d'acide minéral, HCl, H₂SO₄ ou HNO₃ à 1–5 mol.l⁻¹). Selon eux, la formation d'une structure hydroxyde de type anatase ou rutile est indépendante de la structure des noyaux introduits dans la solution avant l'hydrolyse, sous forme de germes. La formation de la structure anatase, plutôt que rutile, en cours d'hydrolyse en milieu sulfurique serait uniquement due à des causes cinétiques.

Matijević et al.²² (1977) décrivent une méthode de préparation de particules sphériques de dioxyde de titane de distribution étroite de tailles. Cette méthode consiste en un vieillissement à températures élevées de solutions acides de TiCl₄, contenant aussi des ions sulfate, introduits sous forme de (Na)₂SO₄.

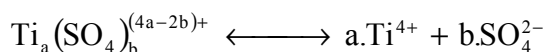
Ils ont montré, par diffraction de rayons-X, que les systèmes à faible rapport sulfate sur titane donnent lieu à des poudres de dioxyde de titane de forme cristalline rutile uniquement, alors que les systèmes à fort rapport sulfate sur titane conduisent à des structures anatase et rutile. Leur étude met en évidence le fait que, pour une concentration donnée en ions titane (IV), les particules de dioxyde de titane grossissent avec la durée de vieillissement à hautes températures, mais aussi avec le rapport sulfate sur titane (IV).

De plus, ces auteurs proposent un mécanisme chimique pour la formation de sol-gel de dioxyde de titane en solutions acides contenant des ions sulfate. La nucléation et la croissance de particules font intervenir l'hydrolyse des ions titane et la formation de complexes stables titane - sulfate. Ces complexes se décomposent doucement au cours de l'hydrolyse pour libérer des ions titane (IV), intervenant lors de la croissance des particules.

L'hydrolyse des ions titane (IV) n'est possible que dans des solutions à pH très bas. Dans ces conditions, l'hydroxylation a lieu à un taux raisonnable à températures élevées. Pour des pH élevés, le processus est trop rapide et conduit à la formation de particules de tailles non uniformes. À trop basses températures, la réaction est trop lente en solutions acides, et il n'y a pas formation de phase solide avant un temps trop long.

La présence d'ions sulfate semble être essentielle pour la formation de particules de TiO₂ monodisperses, bien que ces anions n'aient pas été retrouvés dans la phase solide. Matijević et al.²² (1977) supposent donc que les complexes de sulfate de titane jouent un rôle de précurseur dans la formation des sols de dioxyde de titane.

En effet, ils considèrent la formation de complexes selon l'équilibre suivant :



La formation de ce type de complexes conduit donc à une diminution de la concentration en ions Ti⁴⁺ libres en solution, et par conséquent du nombre total de noyaux. Comme la présence

de sulfate ne change rien à la quantité totale de précipité, il doit nécessairement y avoir un accroissement de la masse et du rayon moyens des particules formées.

Wright et al.²³ (1985) ont étudié la polycondensation par hydrolyse d'une mole d'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{Oi Pr})_4$) par deux moles d'eau. Ils ont mis en évidence que le produit de cette hydrolyse est un gel de TiO_2 , qui se transforme en un solide amorphe transparent après séchage à 70°C. La diffusion de neutrons aux petits angles révèle une inhomogénéité de ce gel due à la présence de TiO_2 de phase pure anatase (tailles de particules de 5 à 8 nm) au sein d'une matrice de TiO_2 amorphe comportant des résidus organiques. Selon l'étude de ces auteurs, les particules grossissent en fonction de la température de vieillissement appliquée aux gels.

Par ailleurs, en dessous de 370°C les spectres de rayons-X révèlent des pics correspondant à la forme anatase du TiO_2 , tandis qu'au dessus de 370°C, l'anatase se transforme en rutile.

La matrice amorphe diffère du TiO_2 pur parce qu'elle est formée de TiO_2 impur comportant des résidus organiques encore liés au titane, ce qui suggère un processus de condensation incomplet : les impuretés stabiliseraient alors la matrice amorphe.

Santacesaria et al.²⁴ (1986) ont considéré la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique à partir de solutions d'acide sulfurique, et ont principalement étudié l'influence des facteurs expérimentaux sur le rendement du procédé et les caractéristiques du précipité formé. Comme ils le rappellent, le titane (IV) dissous dans des solutions acides donne lieu à plusieurs complexes hydroxo en équilibre, du type $\text{Ti}(\text{OH})_x^{(4-x)+}$ avec $x < 4$. La répartition de ces espèces varie en fonction de la concentration en titane, de la concentration en acide et de la température.

Par ailleurs, la formation de polymères a été observée aussi bien à basses qu'à hautes températures. Dans le premier cas, la formation de ponts hydroxo ($-\text{OH}-$) prédomine, tandis que dans le second, c'est la formation de pont oxo ($-\text{O}-$) qui prévaut. L'augmentation de la température induit une partielle dépolymérisation.

La formation de complexes impliquant des ligands autres que des hydroxyles du type $(\text{Ti}(\text{OH})_n \text{L}_m)^{(4-n-m)+}$ est aussi possible. Pour des solutions sulfate, cela donne par exemple les espèces complexes $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4$ et $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$ (voir Beukenkamp et Herrington⁵⁰ (1960), au paragraphe 2.4.3, à la page 74). Comme l'ont expliqué Dolmatov et Sheinkman²⁰ (1970), les ligands d'acide polybasique tels que SO_4^{2-} forment des

ponts assez stables de type $\begin{array}{c} \diagup \text{Ti} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{SO}_4^{2-} \begin{array}{c} \diagup \text{Ti} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{H} \end{array}$, qui peuvent favoriser le maintien d'une orientation moléculaire définie durant la formation du précipité.

On peut donc schématiser la précipitation du dioxyde de titane à partir d'une solution acide selon la Figure 2-3.

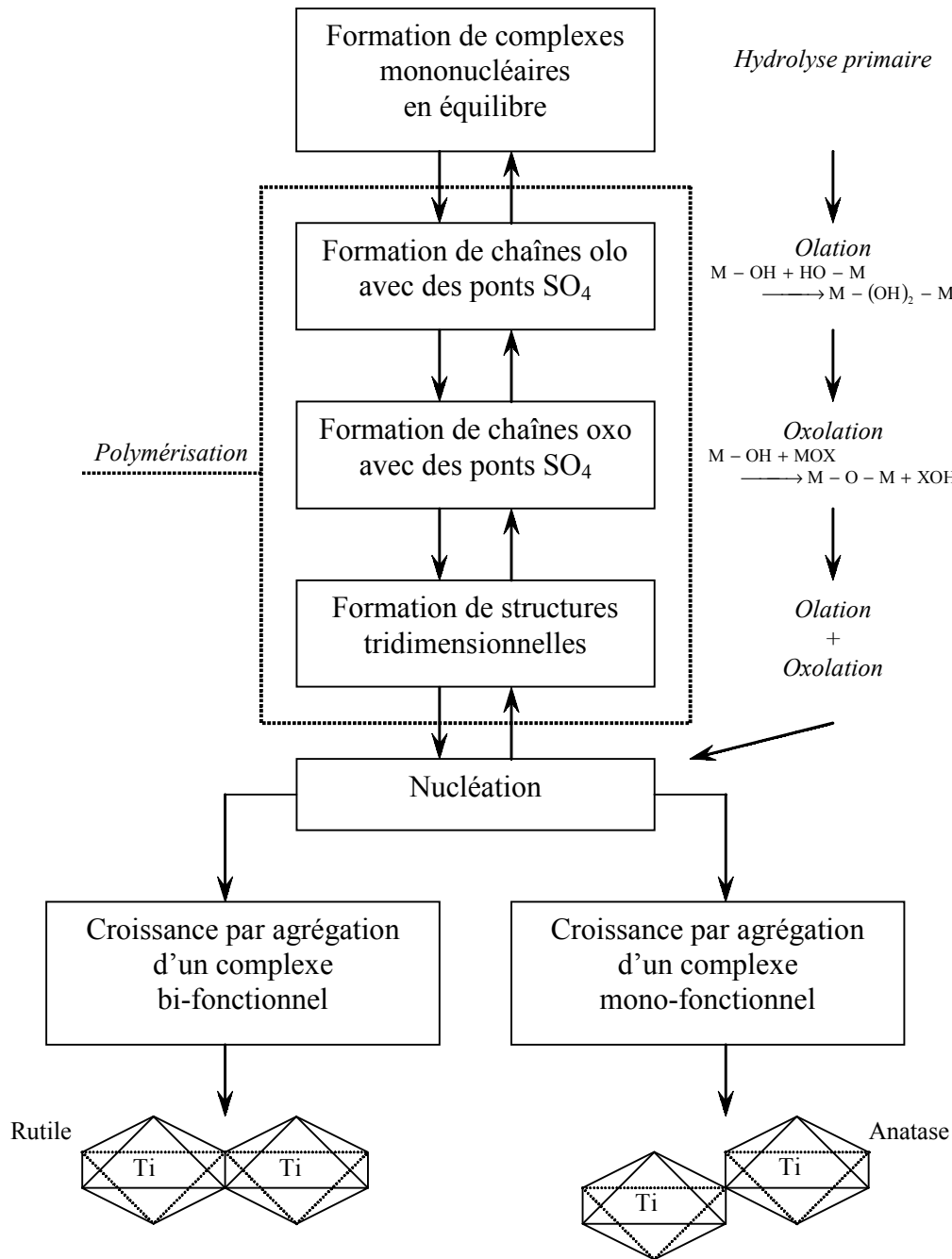


Figure 2-3 : Étapes de la précipitation du TiO_2 par hydrolyse thermique d'après Santacesaria et al.²⁴ (1986).

Cette précipitation donne lieu à une double distribution de tailles de particules précipitées. Selon Santacesaria et al.²⁴ (1986), les particules élémentaires peuvent s'agréger sans perdre complètement leur identité. Après leur agglomération, leur croissance indépendante apparaît malgré tout. Seules les particules vraiment très petites peuvent coalescer, et perdre ainsi leur identité.

Une telle situation peut être mise en évidence en mesurant, pendant la précipitation, et en même temps, la taille moyenne des particules élémentaires et celle des agglomérats. La taille des particules élémentaires peut être déterminée par diffraction de rayons-X, tandis que celle des agglomérats est accessible par microscopie électronique.

Les observations expérimentales, sur lesquelles ils ont basé la modélisation des cinétiques, peuvent être résumées selon les trois points principaux suivants :

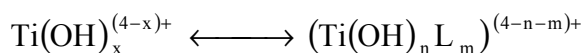
- la nucléation et la croissance sont des processus fortement actifs, du coup les cinétiques chimiques constituent des facteurs déterminants ;
- l'augmentation de la concentration en acide sulfurique affecte négativement les taux de nucléation et de croissance ;
- les particules précipitées durant l'hydrolyse sont des agglomérats de l'ordre de 200 à 500 nm, et correspondent à des agrégations de cristallites plus petits de 6 à 8 nm.

Du point de vue chimique, on peut suggérer que la précipitation apparaît lorsque les polymères dissous atteignent la taille critique nécessaire à la nucléation. Alors, les nuclei précipités croissent avec le même mécanisme chimique, c'est-à-dire par l'addition d'espèces mononucléaires, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ par exemple, qui est probablement l'espèce la plus abondante en solution. Après l'addition de ce monomère, l'oxolation a lieu et un nouveau pont $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ est formé.

Les charges positives sont très certainement localisées en surface des embryons, nuclei et agrégats, ce qui explique l'effet négatif de la concentration en acide sulfurique sur la nucléation et la croissance. En fait, l'anion acide HSO_4^- neutralise toute charge positive, probablement du monomère ($\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ ou autre), pour rejoindre les sites actifs de la surface, et réduire ainsi la réactivité des sites.

Thoma et al.²⁵ (1991) ont mis au point une méthode de détermination des forces d'agglomération d'une poudre, qui consiste à exposer des échantillons à un champ ultrasonore calibré et à suivre les changements par analyse de taille des particules. Ils ont appliqué leur méthode à des poudres de TiO_2 obtenues par deux procédés différents, l'hydrolyse thermique et la précipitation provoquée par une base.

Ils considèrent qu'en solution aqueuse d'acide sulfurique, le titane (IV) conduit aux réactions d'équilibre :



où x dépend de la concentration en titane, en acide et de la température, L est l'acide ligand, dans le cas présent c'est HSO_4^- . Dans des solutions diluées, $(\text{Ti}(\text{OH})_3)^+$ est l'espèce titane dominante, mais cela dépend des concentrations en réactifs et de la température.

Thoma et al.²⁵ (1991) rappellent que la réaction de ces solutions de titane-sulfate, qui a pour effet la précipitation de titane hydraté, est une réaction de type polymérisation/condensation, qui est provoquée par l'hydrolyse thermique ou l'addition d'une base adéquate.

L'ololation et/ou l'oxolation entre les cations métalliques de plusieurs espèces mononucléaires causent des pontages, puis la formation d'espèces multinucléaires et finalement la nucléation et la croissance des particules, comme l'expliquent Santacesaria et al.²⁴ (1986). Des ponts sont aussi dus aux ions sulfate qui peuvent favoriser le maintien d'une orientation moléculaire particulière pendant la formation du précipité.

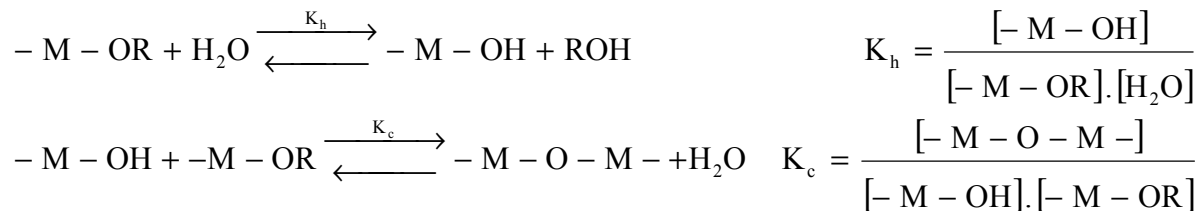
Les produits de la polymérisation par hydrolyse ou par ajout d'une base semblent constitués d'agrégats de particules primaires de taille nanométrique, qui sont reliées sans aucun doute par un ou plus de ses mécanismes de pontage. Le traitement thermique à 110°C induit, semble-t-il, un plus grand degré d'ololation et d'oxolation inter-polymères (Ragai²⁶ (1985)).

En considérant le précipité obtenu par l'hydrolyse de solutions à 1 mol.l^{-1} en TiO_2 et à $3,8 \text{ mol.l}^{-1}$ en H_2SO_4 , Thoma et al.²⁵ (1991) ont montré que les poudres, de distribution de tailles uniforme dans le domaine de 5 à $20 \mu\text{m}$, sont constituées d'agrégats de 1 à $2 \mu\text{m}$,

eux-mêmes constitués de particules primaires de l'ordre de 20 nm. Par analyse aux rayons-X, des cristallites de diamètres inférieurs à 10 nm ont été révélés. Dans tous les cas, la forme cristalline obtenue est l'anatase.

Chen et al.²⁷ (1995) ont préparé des poudres ultra-fines de TiO_2 , de morphologies diverses, par une méthode combinée d'oxydation et de croissance hydrothermale de $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}_2$. L'oxydation du titane avec une solution aqueuse de H_2O_2 en présence d'ammoniaque et la formation de gel $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été toutes deux effectuées à température ambiante, tandis que le traitement hydrothermal a été mené de 140 à 200°C. Leur étude expérimentale montre que la valeur du pH, la température et le temps de réaction, ainsi que la nature des additifs, peuvent affecter la forme des particules du fait de leurs actions lors de la croissance. Les effets des paramètres du traitement hydrothermal sur la formation de la phase cristalline ont été discutés. Il en ressort notamment que la présence d'acide nitrique favorise la formation de la phase rutile, tandis que la présence de K^+ (et F^-) semble stabiliser la phase anatase dans les solutions d'acide nitrique.

Blanchard et al.²⁸ (1998) ont analysé le devenir des alkoxydes de titane ($\text{Ti}(\text{OnBu})_4$) en procédé sol - gel par titration et calorimétrie en fonction de la complexation et de l'ajout d'eau. Ils ont notamment démontré par spectroscopie RMN- O^{17} qu'à l'état sol-gel, les réactions d'hydrolyse et de condensation des alkoxydes de titane sont des procédés réversibles. Leur étude expérimentale confirme l'hypothèse selon laquelle l'insaturation de la coordination est la force motrice principale qui gouverne la réactivité des alkoxydes de métal de transition, tel que le titane. Par ailleurs, un modèle simple leur a permis d'évaluer les constantes moyennes d'hydrolyse et de condensation, respectivement K_h et K_c . Selon eux, le rapport de complexation affecte seulement la constante de condensation K_c , tandis que la constante d'hydrolyse K_h reste inchangée. Ils écrivent les équilibres d'hydrolyse et de condensation :



En RMN, les atomes de titane ne sont pas directement observables parce qu'ils possèdent un grand moment dipolaire ; il est donc très difficile d'obtenir des informations spécifiques et détaillées sur les réactions d'hydrolyse et de condensation. L'alternative est de collecter des informations macroscopiques et de les relier à un modèle de composition chimique des polycondensats.

Ils ont donc étudié le devenir calorimétrique des alkoxydes de titane en fonction de la complexation et de l'hydrolyse, et considéré un modèle donnant une évaluation des constantes moyennes des pseudo-équilibres (équilibres métastables) d'hydrolyse et de condensation, à partir de l'analyse des courbes de titration d'eau qui témoigne de la consommation d'eau en cours d'hydrolyse.

Selon Zenkovets et al.²⁹ (1999), si le dioxyde de titane est obtenu par l'hydrolyse thermique de sulfate de titane en solution d'acide sulfurique, suivie d'un traitement thermique, on obtient toujours un mélange d'hydroxyde de titane amorphe et d'anatase contenant des ions sulfate,

des groupes hydroxyles et des molécules d'eau. Ainsi, les ions sulfate et les molécules d'eau entrent dans la structure anatase pour former des fragments de type sulfate de titanyle.

Zenkovets et al.²⁹ (1999) ont étudié l'effet de la température de calcination sur la composition chimique des échantillons de dioxyde de titane. Pour cela, ils ont préparé des hydroxydes de titane hydratés par hydrolyse thermique et observé par spectroscopie infrarouge les rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Ils ont montré que plus on augmente la température de calcination, moins il y a d'ions sulfate et de molécules d'eau présents dans les échantillons de dioxyde de titane.

De plus, par diffraction de rayons-X, ils ont mis en évidence le fait qu'ils ont toujours obtenu une structure totalement anatase. Au delà de 900°C, une bande d'absorption à 400 cm^{-1} apparaît en spectroscopie infrarouge, ce qui témoigne de la transformation de l'anatase en rutile. Par ailleurs, les bandes d'absorption en 970, 1040, 1130 et 1210 cm^{-1} , typiques des vibrations des ions sulfate, sont observées pour les échantillons calcinés à une température inférieure à 650°C, ce qui confirme la présence de groupes sulfate dans la sphère de coordination de l'atome titane.

Ils ont aussi démontré la présence de molécules d'eau et de groupes hydroxyle (-OH) dans la structure du précipité de dioxyde de titane obtenu par hydrolyse thermique : pour cela, ils ont enregistré le spectre infrarouge d'échantillons en solution dans d'autres solvants que l'eau. Leur étude montre alors que l'on obtient un signal d'absorption de l'échantillon identique quel que soit le solvant, présentant toujours les bandes vibrationnelles caractéristiques de liaisons hydrogène fortes de H_2O et OH, ce qui révèle la présence de molécules d'eau et de groupes -OH dans la structure du dioxyde de titane anatase.

En utilisant une nouvelle méthode de mesure de cohérence optique, Urakaev et al.³⁰ (1999) ont étudié les cinétiques de la nucléation homogène et de la croissance des particules colloïdales de dioxyde de titane anatase hydraté $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dans le système $\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 50-80°C. Pour ce faire, ils ont utilisé des solutions diluées ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25\text{ mol.l}^{-1}$) comportant une concentration variable en Ti^{4+} ($[\text{TiOSO}_4] = 0,00125$ à $0,003\text{ mol.l}^{-1}$). Les particules de TiO_2 anatase hydraté (de composition $3\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ont ainsi été préparées par hydrolyse de sulfate de titanyle en solutions d'acide sulfurique, et les auteurs ont déterminé le diamètre et le nombre de nuclei par unité de volume en fonction du temps, à différentes températures et concentrations en titane. Ils ont trouvé un diamètre moyen d^* pour les nuclei critiques de 0,5 à 1,3 nm, les tailles réelles qu'ils mesurent sont comprises entre 30 et 40 nm.

Jalava et al.³¹ (2000) ont étudié les mécanismes de formation et la structure des précipités hydrolysés à partir de solution de TiCl_4 ou de TiOSO_4 , par diffraction de rayons-X aux petits angles (SAXS). Ils expliquent que les premières particules colloïdales, qui sont présentes en solution à température ambiante, commencent à s'agréger lorsque la précipitation thermique débute. Les particules agrégées fusionnent jusqu'à ce que leur rayon ait atteint environ 1 nm, selon les conditions de précipitation.

Selon ces auteurs, les nuclei introduits lors de l'ensemencement sont importants, parce qu'ils accélèrent et régulent la précipitation au sein des solutions sulfate. Les solutions contenant des sulfates ne conduisent qu'à la formation de la structure anatase. Ceci étant, l'introduction de nuclei de type rutile est l'agent nécessaire lors de la calcination pour réguler la transformation des cristallites d'anatase en rutile et pour participer à la formation finale des particules de pigments de type rutile.

Wright et al.²³ (1985) ont montré par diffraction de neutrons aux petits angles (SANS) que le solide amorphe préparé par la polycondensation hydrolytique de l'isopropoxyde de titane avec de l'eau présente une texture de l'ordre de 3 nm. Ensuite, d'après Jalava et al.³¹ (2000), lors du traitement thermique, la structure devenue cristalline peut être identifiée comme une phase anatase, dont la taille de particule atteint 5 à 8 nm. Généralement, les premières particules sont organisées en de plus larges agrégats pendant la précipitation.

D'un point de vue théorique, la sursaturation, si elle est suffisamment grande dans la phase liquide, permet la nucléation. Lorsque le noyau ainsi formé atteint une taille critique, il peut croître spontanément en particule solide. Quand, du fait de la nucléation et de la croissance, la concentration en précurseurs décroît en dessous du niveau nécessaire à la nucléation, il n'y a plus que de la croissance et le nombre de particules en solution est alors constant. Jalava et al.³¹ (2000) ont estimé la taille critique de l'anatase, à partir des énergies libres de Gibbs de la surface et du milieu, comme étant particulièrement petite. Ainsi, dans le cas de la formation d'anatase, la taille critique du noyau ne permet pas d'empêcher la formation de nouveaux noyaux, et ceux-ci sont donc formés spontanément, selon le degré de sursaturation de la solution.

La croissance des particules par agglomération devient alors prépondérante, parce que le nombre de petites particules augmente facilement. Les cinétiques d'agglomération ont été étudiées par Smoluchowski³².

Jalava et al.³¹ (2000) ont effectué un ensemble d'essais expérimentaux pour étudier et caractériser ces agrégats. Les particules de TiO_2 hydratées ont été préparées à partir de solutions de sulfate de titane et par hydrolyse thermique. Du TiOSO_4 déshydraté a été dissous dans de l'eau distillée et les solutions faiblement turbides obtenues ont été filtrées avec attention. La thermo-hydrolyse a été effectuée à 70, 90 et 110°C, sur des solutions de 100 à 260 g/dm³ en TiO_2 . Au cours de la précipitation, les échantillons prélevés ont immédiatement été refroidis à 20°C pour éviter toute évolution.

D'après leurs résultats expérimentaux, le rayon estimé des particules primaires dans les agrégats de masse est compris entre 0,6 et 1,6 nm, et augmente lorsque la température de précipitation ou la concentration en titane augmente.

Pour débiter la précipitation, la température des solutions est élevée à 70, 90 ou 110°C. À ces températures, l'état du titane, sous forme d'ions et de particules colloïdales, est évidemment loin de l'équilibre. Cela entraîne le début de l'agglomération des particules primaires présentes en solution. Lorsque la taille des particules est suffisamment petite, elles coalescent après aggrégation, formant ainsi des particules primaires plus larges. Le taux de coalescence est classiquement favorisé par l'augmentation de la température ou de la diffusion solide dans les particules.

En conclusion de l'étude de Jalava et al.³¹ (2000), les petites particules colloïdales primaires qui sont présentes dans les solutions à température ambiante commencent à s'agréger quand la précipitation thermique commence. Les particules agrégées coalescent jusqu'à ce que leur rayon atteigne approximativement 1 nm, selon les conditions expérimentales de température et de concentration. Après cela, les agrégations continuent, produisant aussi bien des structures fractales de masse que de surface. Les structures sont de type fractale de masse ($\text{dim} = 2,7$) si la concentration en particules primaires est suffisamment élevée, et de type fractale de surface ($\text{dim} = 2,2$) quand les concentrations sont proches de l'état d'équilibre. Avec un délai, le titane ionique commence à précipiter. À cause de son taux de précipitation relativement faible, dans les conditions de précipitation de l'étude, seuls des agrégats de surface ont été formés. La structure fractale de masse apparaît amorphe aux rayons-X et celle des agrégats de type fractale de surface, nano-cristalline.

Pour synthétiser, les différentes études antérieures portant sur les procédés de précipitation par hydrolyse thermique permettent d'avancer les principes suivants :

- ♦ le temps d'induction est inversement proportionnel à la température d'hydrolyse ;
- ♦ le procédé par hydrolyse thermique permet l'obtention d'une phase cristalline, plutôt que d'un produit amorphe, du fait de la température appliquée lors de l'hydrolyse ;
- ♦ le domaine de température de 70 à 200°C des hydrolyses thermiques explique le fait que l'on puisse obtenir une phase anatase. En effet, une trop haute température (supérieure à 400°C) conduirait nécessairement à une phase rutile, à l'inverse une trop basse température (inférieure à 70°C) ne permettrait pas d'obtenir une structure cristalline, mais conduirait à un produit amorphe ;
- ♦ la présence de sulfate en solution favorise aussi la formation de la phase anatase au détriment de la structure rutile. La formation de sulfato-complexes de titane serait à l'origine de cette orientation préférentielle ;
- ♦ le pH de la solution doit être très bas, pour éviter que l'hydroxylation trop rapide du Ti^{4+} conduise à des particules non uniformes ;
- ♦ les poudres obtenues par les procédés d'hydrolyse thermique sont naturellement agglomérées. La très faible taille des nuclei (de l'ordre de 5 à 10 nm) explique cette formation spontanée d'agglomérats (de l'ordre de 200 à 500 nm).

Toutes ces études expérimentales mettent en évidence que l'hydrolyse thermique de solutions de sulfate de titane en présence d'acide sulfurique conduit à la formation de dioxyde de titane par la combinaison de mécanismes chimiques d'hydrolyse, d'olation et d'oxolation.

En outre, par ces voies chimiques, le produit formé semble être un mélange d'hydroxyde de titane amorphe et de cristallites de structure anatase, avec des ions sulfate, des groupes hydroxyles et des molécules d'eau adsorbées. La présence de sulfate, et par suite la formation de complexes de titano-sulfate, semble être à l'origine de l'obtention préférentielle de la forme cristalline anatase dans le procédé sulfate. La température, quant à elle, est le facteur expérimental permettant le passage de la phase initialement amorphe, à la phase cristalline anatase lors du traitement thermique, voire même à la phase cristalline rutile dans le cas de très hautes températures de calcination, et a fortiori en présence de germes de type rutile.

Pour ce qui est des tailles particulières, on peut estimer que les nuclei ont des rayons de l'ordre du nanomètre et conduisent spontanément à la formation d'agglomérats de l'ordre du micromètre, pour former ensuite des poudres d'aggrégats de 5 à 20 μm .

Les étapes d'olation et d'oxolation sont fondamentales lors de la formation de la structure du dioxyde de titane à partir des hydroxydes de titane. Ces mécanismes de structuration sont comparables à ceux que l'on rencontre dans les procédés de polymérisation. Dans le cas de la formation du dioxyde de titane, si la nucléation est spontanée, le temps d'induction et la cinétique observés expérimentalement peuvent être vus comme une conséquence de la formation d'agglomérats polymériques, à partir des nuclei primaires spontanément formés en solution. On peut déjà s'interroger sur l'impact qu'aura l'application d'ultrasons au sein de ces solutions précipitantes. En effet, par leurs effets mécaniques et par les radicaux libres $\text{OH}^\bullet$ qu'ils génèrent, les ultrasons influenceront très certainement sur ces mécanismes d'olation et d'oxolation structurant le précipité. Intuitivement, la présence de radicaux $\text{OH}^\bullet$ devrait stimuler l'étape d'hydrolyse nécessaire à la formation des nuclei, tandis que l'agitation viendra plutôt réguler l'agglomération.

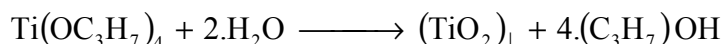
D'autres études ont été menées, visant à améliorer les procédés d'hydrolyse thermique afin d'obtenir des poudres nanométriques non-agglomérées. Nous allons voir maintenant quels enseignements nous pouvons en tirer.

2.3.3 Modification des procédés de précipitation en vue de l'obtention de nano-particules de dioxyde de titane.

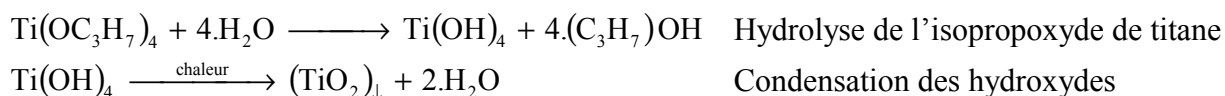
La préparation de cristaux nanométriques de TiO_2 peut être effectuée de plusieurs manières, mais principalement par hydrolyse et polycondensation d'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{Oi Pr})_4$), de tétrachlorure de titane (TiCl_4) ou de tout autre sel de titane. Au cours de la décennie passée, plusieurs équipes de recherche ont mené des études dans l'espoir d'améliorer les procédés classiques de production de dioxyde de titane, afin de rendre possible l'obtention de poudres nanométriques, en évitant l'agglomération.

En règle générale, le plus difficile n'est pas d'obtenir par précipitation des particules nano-cristallines, mais plutôt d'éviter leur agglomération irréversible en particules de tailles plus importantes. Ainsi, Mayo et Çiftçioglu³³ (1991) proposent une modification du procédé de production du TiO_2 par hydrolyse d'alkoxyde permettant l'obtention de particules nano-cristallines d'à peu près 20 nm de diamètre et non-agglomérées.

La synthèse de poudre par précipitation suivant l'hydrolyse d'isopropoxyde de titane s'écrit globalement selon l'équation :



qui se décompose en deux étapes



Ainsi, ces auteurs expliquent que lors de ce procédé, l'agglomération des nano-particules résulte de la liaison de deux particules adjacentes par condensation, c'est-à-dire par la réaction des groupes hydroxyles en surface des particules avec les molécules d'eau présentes en solution. Par conséquent, si l'on remplace l'eau par un autre solvant organique, les groupes organiques n'aideront pas la liaison inter-particulaire de la même manière qu'en présence d'eau. Mayo et Çiftçioglu³³ (1991) modifient donc le procédé classique de précipitation par hydrolyse en lavant le précipité à l'éthanol, après la précipitation et avant le séchage, ce qui limite l'agglomération. La Figure 2-4 présente la procédure de préparation des nano-cristaux de titane telle qu'ils l'ont appliquée.

En fait, les poudres sont agglomérées en fin de calcination, comme via le procédé classique, mais de manière suffisamment faible pour qu'il soit encore possible de les re-disperser par un simple broyage ou traitement par ultrasons.

De même, Wu et al.³⁴ (2000) préparent des nano-particules de dioxyde de titane recouvertes d'anions stéarate par la méthode sol - gel d'hydrolyse de TiCl_4 en solvant organique. Ils obtiennent ainsi des particules de TiO_2 recouvertes d'une couche organique et de diamètre moyen de 6 à 8 nm. Selon eux, la couche organique anionique de surface permet d'éviter l'agglomération des particules, mais permet aussi de former une dispersion stable des particules au sein d'un solvant organique, tel que l'acétone par exemple. Les longs groupes aliphatiques sur la surface des particules améliorent leur hydrophobicité et permettent assurer leur dispersion. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), ils ont montré qu'il y a des réactions compétitives dans le système ; l'acide stéarique, comme l'eau, peut

réagir avec le TiCl_4 . En fait, le procédé global est similaire à une polymérisation : l'hydroxyle est le groupe actif, tandis que l'acide carboxylique présent dans le système joue le rôle de l'inhibiteur.

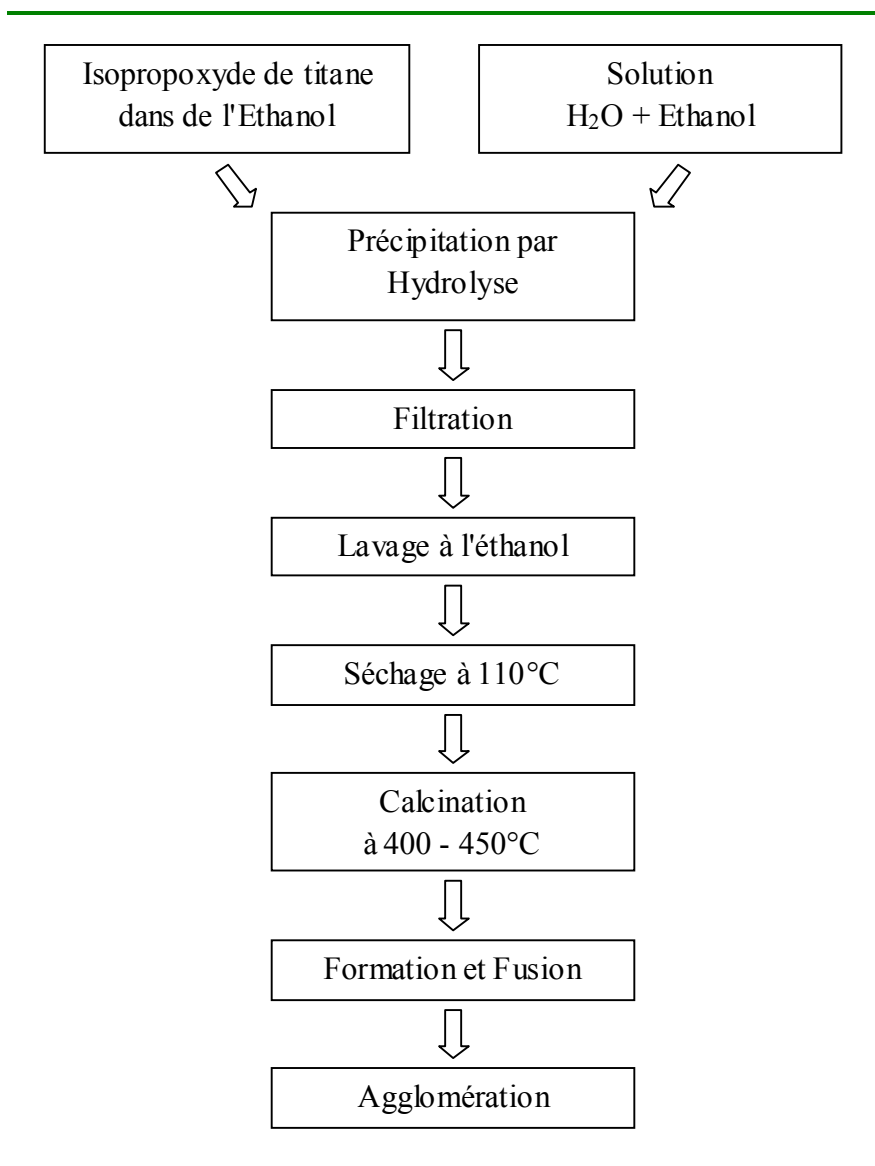


Figure 2-4 : Diagramme schématique de la procédure de préparation de nano-cristaux de titane (selon Mayo et Çiftçioglu³³ (1991)).

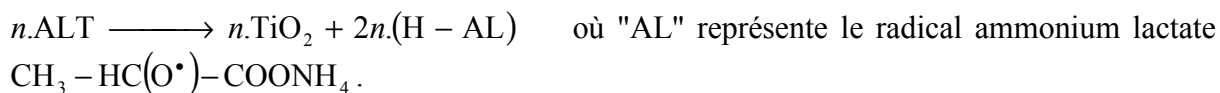
Wang et Ying³⁵ (1999) ont obtenu des particules de structure cristalline anatase ultrafines et non-agglomérées par hydrolyse thermique de sol - gel d'oxydes hydreux. Typiquement, les méthodes sol - gel conduisent aux formes amorphes des précipités, et doivent donc être suivies par un traitement thermique pour induire la cristallisation, la transformation de phase étant alors assurée par l'apport énergétique fourni sous forme de chaleur. Wang et Ying³⁵ (1999) font alors suivre la précipitation sol - gel d'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) d'une thermo-hydrolyse. Par cette méthode, ils obtiennent des particules de dioxyde de titane anatase de tailles comprises entre 5 et 100 nm. Les tailles et morphologies des particules précipitées sont contrôlées par la composition du sol et son pH, ainsi que par la température de réaction.

Le protocole expérimental de Wang et Ying³⁵ (1999) consiste à effectuer un goutte à goutte d'isopropoxyde dans une solution aqueuse (H_2O / alkoxyde) à température ambiante. Un précipité blanc d'oxyde hydraté est produit immédiatement, et correspond à la phase amorphe du précipité. Cette précipitation est alors suivie d'une calcination ou d'un traitement hydro-thermal à une température comprise entre 80 et 240°C, pendant 1 à 4 jours.

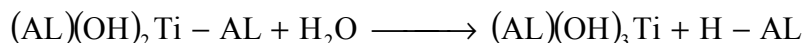
Selon leur étude, une calcination à 200°C transforme partiellement la phase amorphe en phase cristalline anatase. À 450°C, le traitement par calcination permet d'obtenir une phase cristalline TiO_2 anatase totale, c'est-à-dire sans trace de phase amorphe. D'autre part, la présence d'acide dans le sol - gel permet d'obtenir de plus faibles tailles de particules après calcination. Par exemple pour des conditions expérimentales identiques, l'ajout d'acide chlorhydrique permet d'obtenir des particules de 14 nm de diamètre, au lieu de 20 nm. La présence d' HCl n'a pas uniquement un effet de catalyseur acide, mais sert aussi d'électrolyte pour prévenir la croissance des particules et l'agglomération en assurant la répulsion électrostatique. En effet, selon Barringer et Bowen³⁶ (1985), le point isoélectrique du TiO_2 est à un pH de $5,5 \pm 0,1$; les charges de surface sur les particules dans un milieu acide aident donc à maintenir les particules discrètes dans un état dispersé.

Wang et Ying³⁵ (1999) montrent, par des essais d'hydrolyse thermique menée sur un jour, que plus la température d'hydrolyse est haute, plus les particules obtenues sont de grandes tailles. Ainsi ils obtiennent des particules de 6 nm, 10 nm et 28 nm de diamètre, pour des températures d'hydrolyse de 80°C, 180°C et 240°C respectivement. Par rapport au traitement par calcination, la méthode par traitement hydro-thermal permet d'atteindre des tailles de cristallites plus faibles, et de surcroît à plus basses températures de vieillissement. Si la liqueur-mère comprend une faible teneur en eau (c'est-à-dire pour un rapport H_2O / alkoxyde ≤ 10), la cristallisation nécessite une période de vieillissement de plus d'un jour et/ou une température plus haute que 80°C. Pour des systèmes où ce rapport H_2O / alkoxyde est faible, le processus de nucléation est très lent, formant ainsi peu de particules. Dans ces conditions, si les températures sont trop importantes, on obtient une mauvaise uniformité morphologique des particules finales, car leur croissance sera trop rapide. À l'inverse, si la teneur en eau est suffisamment importante (H_2O / alkoxyde ≥ 30), la taille des cristallites anatase ne dépend pas de la période de vieillissement. Une faible température sera alors suffisante, assurant ainsi une croissance minimale, et l'on obtient de nombreuses particules de petites tailles.

Möckel et al.³⁷ (1999) partent quant à eux de solutions aqueuses de bis(ammonium lactato)titanium dihydroxyde (noté "ALT"), qu'ils hydrolysent à une température comprise entre 120°C et 300°C, pour obtenir des cristaux purs d'anatase. La réaction globale qu'ils considèrent pour décrire la formation du TiO_2 anatase s'écrit donc :



Contrairement à l'isopropoxyde de titane qui s'hydrolyse rapidement, le ALT est stable à température ambiante et en solution neutre. L'hydrolyse à pH élevé du ALT est lente et donc plus simplement contrôlable. La décomposition du ALT fait intervenir des hydrolyses, conduisant à une réduction du nombre de ligands AL, du type :



de même, $(AL)(OH)_3Ti + H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + H - AL$

Ils considèrent donc eux aussi $Ti(OH)_4$ comme étant le précurseur de la précipitation conduisant au dioxyde de titane. Ils rappellent d'ailleurs qu'il a été démontré par

Blanchard et al.²⁸ (1998) que l'insaturation coordinative de l'atome de titane dans Ti(OR)_4 , ou tous autres précurseurs similaires, est la force motrice ultime conduisant à la forme cristalline, dans laquelle l'atome de titane est octaèdrement entouré d'oxygène.

L'hydrolyse du ALT étant particulièrement lente, Möckel et al.³⁷ (1999) obtiennent aisément des tailles de nano-particules de l'ordre de 2 nm de diamètre. La taille est dans le cas présent contrôlée uniquement par la température, quelle que soit la concentration en titane (dans le domaine compris entre $2,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $2,08 \text{ mol.l}^{-1}$), et la distribution de tailles obtenue est remarquablement étroite.

Ces différentes études mettent en évidence le fait que le plus difficile n'est pas d'obtenir des cristallites nanométriques, ceux-ci résultant naturellement de nuclei de très faibles tailles, mais d'empêcher l'agglomération spontanée de ces particules élémentaires en structures de tailles plus importantes. La présence d'eau, inhérente au milieu de l'hydrolyse, semble être à l'origine de cette agglomération. Par conséquent, l'ajout d'un solvant organique, se substituant à l'eau, ou l'ajout d'un acide fort, tel que HCl, pour maintenir le milieu à un très faible pH, peut aider à éviter ce phénomène d'agglomération. Plus simplement encore, le fait de laver le précipité à l'éthanol doit ralentir l'agglomération des particules nanométriques.

Après avoir essayé de préciser les mécanismes généraux conduisant à la formation du solide lors des procédés de précipitation par hydrolyse thermique, nous allons maintenant étudier plus précisément les solutions aqueuses de sulfate de titanyle, afin d'identifier les espèces présentes au sein de ces solutions et de préciser les équilibres qui les gouvernent.

2.4 Structure chimique des solutions de $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.

Au cours du procédé d'obtention du dioxyde de titane par hydrolyse thermique du sulfate de titanyte en milieu sulfurique, le titane existe en solution sous de multiples formes complexes.

Si l'on veut connaître la concentration, ou mieux encore, l'activité du précurseur, dans une gamme étendue de conditions expérimentales, il faudra donc pouvoir tenir compte de l'ensemble des équilibres en solution et d'abord, bien évidemment, identifier les espèces présentes.

D'une manière générale, la répartition des espèces en solution dépend fortement des concentrations en titane, en ions hydronium et en ions sulfate.

Le premier objectif de cette partie est de déterminer les hydroxo-complexes qu'est susceptible de former le titane en solution aqueuse d'acide, et d'en déduire quelle peut bien être l'espèce jouant le rôle de précurseur de la phase solide lors de la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.

Dans un second temps, nous tâcherons d'identifier les sulfato-complexes qui peuvent se constituer du fait de la présence d'ions sulfate et hydrogénosulfate en solution, afin de préciser la constitution du système à prendre en compte lors de la modélisation des solutions précipitantes.

En fin de cette partie, nous essayerons d'avoir un regard critique sur les études antérieures concernant les solutions de titane en milieux acides comportant ou non des espèces sulfate en solution. Le Tableau 2-6 résumera l'ensemble des équilibres envisageables en milieu acide, tandis que le Tableau 2-7 précisera ceux que l'on peut aussi considérer en milieu sulfurique.

2.4.1 Détermination de la répartition des espèces au sein des solutions

$H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$.

2.4.1.1 Description de la problématique.

Comme nous le verrons dans l'étude bibliographique, de nombreux auteurs ont cherché à identifier les espèces en solution et à déterminer les équilibres qui régissent leurs répartitions. Ceci étant, le système $H_2O - H_2SO_4 - TiOSO_4$ est particulièrement ardu parce que l'ion Ti^{4+} , en présence d'anions OH^- , SO_4^{2-} et HSO_4^- , peut donner lieu à de nombreux complexes, qui de surcroît sont difficilement identifiables.

Afin de sélectionner les espèces devant être obligatoirement prises en compte, et de déterminer la probabilité d'existence des espèces complexées par les ions hydroxyle et sulfate ou hydrogénosulfate, nous avons établi les répartitions obtenues par calcul en prenant les différentes hypothèses des auteurs et les constantes d'équilibre qu'ils ont identifiées par leurs études expérimentales. Ce souci d'harmonisation des données de la littérature a permis de comparer plus aisément ces différentes estimations et de prédire la répartition des espèces en solution pour une même composition apparente en titane et sulfate. Toutes les courbes de répartition des espèces présentées dans les paragraphes qui vont suivre ont été obtenues à

partir des données des différents auteurs, et en ré-évaluant ces répartitions selon la méthode décrite dans les paragraphes suivants.

2.4.1.2 Description du système à résoudre.

Dans le cadre de l'étude de la précipitation du sulfate de titane par hydrolyse thermique en milieu sulfurique concentré, il est nécessaire de considérer les espèces chimiques issues de la dissociation des espèces moléculaires TiOSO_4 , H_2O et H_2SO_4 , c'est-à-dire les ions Ti^{4+} , H_3O^+ , OH^- , HSO_4^- et SO_4^{2-} . Ces espèces présentes en solution vont réagir et se combiner pour former d'autres espèces chimiques par hydrolyse ou par complexations.

Ainsi, il faudra prendre en compte, le cas échéant, la formation de complexes uniligands ou biligands des espèces du titane avec SO_4^{2-} ou HSO_4^- , selon les domaines de prédominance de ces espèces en solution.

Un nombre relativement important d'espèces est à envisager, et il est indispensable de disposer d'autant d'équations pour décrire correctement le système.

Les relations d'équilibre en fournissent déjà la majorité.

La conservation du nombre total de moles de sulfate et de titane permet d'en écrire deux de plus. Enfin, la dernière équation est obtenue en imposant l'électroneutralité de la solution.

2.4.1.3 Méthode numérique de résolution.

Pour résoudre ce système non-linéaire de N équations à N inconnues, on utilise la méthode de Newton Raphson, qui résout par itérations successives le système :

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \text{ avec } i = 1, \dots, N, \text{ et } N \text{ le nombre d'inconnues.}$$

Dans notre étude, la fonction vectorielle F est de dimension N, correspondant aux N équations indépendantes écrites sous forme de différences, qui doivent donc être nulles à l'équilibre.

Soient $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ et $F(x) = (F_1(x), F_2(x), \dots, F_N(x))$. Le développement au premier ordre de la fonction vectorielle F au point x s'écrit sous forme matricielle :

$$F(x + \delta x) = F(x) + J \cdot \delta x, \text{ où } J \text{ est la matrice Jacobienne de la fonction } F \text{ au point } x :$$

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j}. \text{ A partir d'un point initial à définir } x_0, \text{ l'algorithme progresse vers un zéro de la}$$

fonction F dans la direction δx , c'est-à-dire vers une solution de l'équation $J \cdot \delta x = -F$.

On a alors la suite définie par : $x_i = x_{i-1} + \delta x_{i-1}$ avec $J(x_{i-1}) \cdot \delta x_{i-1} = -F(x_{i-1})$ pour $i > 0$.

La méthode de Newton Raphson impose donc le choix d'un point initial pertinent, et l'inversion de l'équation $J \cdot \delta x = -F$, à chaque boucle de calcul. Cette inversion peut être effectuée par une décomposition de type LU (Lower Upper), telle que la propose l'algorithme de Crout (Numerical Recipes³⁸ (1992)).

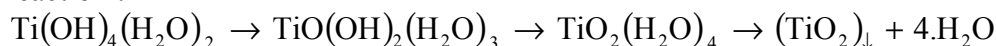
La matrice Jacobienne est déterminée numériquement à chaque boucle par une différence finie du premier ordre. Cette matrice est ensuite inversée pour déterminer la nouvelle valeur du vecteur x, puis la fonction objectif F est calculée pour ce nouveau point. Lorsque F est suffisamment proche de zéro, on considère que la solution est atteinte.

2.4.2 Complexes de titane en milieu acide.

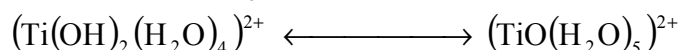
2.4.2.1 Complexes de titane formés avec des groupements hydroxyles.

Les ions de type M^{4+} , à cause de leur charge importante, ont une forte tendance à s'hydrolyser en solution aqueuse, pour former des complexes stables (Baes et Mesmer³⁹ (1986)). Ainsi, le titane Ti^{4+} est un élément tétravalent de coordinence 6 dans les sels tels que $TiO(SO_4)(H_2O)_4$, et probablement aussi en solution. En toute rigueur, Ti^{4+} devrait donc être noté $(Ti(H_2O)_6)^{4+}$. Cet ion non-complexé présente un rapport charge sur rayon très important ($r_{Ti^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$), c'est pourquoi il forme naturellement le complexe aquo $(Ti(H_2O)_6)^{4+}$ en solution aqueuse, et des complexes du type $(Ti(OH)_n(H_2O)_{(6-n)})^{(4-n)+}$ avec des groupements hydroxyles, en solution aqueuse acide.

Jolivet et al.⁴⁰ (1994) notent qu'en général les éléments tétravalents sont solubles dans un étroit domaine d'acidité. De plus, les éléments d^0 , de faible électro-négativité, sont solubles uniquement dans des milieux fortement acides, où ils subissent une hydrolyse spontanée. Ils existent alors sous forme de cations monomères ou condensés aquo-hydroxo. Pour les éléments tétravalents, le ligand hydroxo est majoritaire dans la sphère de coordination sur un large domaine de pH, et ils ont donc une forte tendance à précipiter. En effet, en général, les hydroxydes $M(OH)_4$, d'un élément tétravalent M, ne sont pas stables et se déshydratent spontanément pour former des oxydes hydratés $(MO_2 \cdot 2H_2O)$ souvent polymorphes. Comme le précisent Cotton et Wilkinson⁴¹ (1968), l'hydroxyde $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ semble ne pas exister, et le précipité que l'on obtient, lorsque l'on ajoute une base aux solutions de Ti (IV), est plutôt vu comme étant du TiO_2 hydraté, c'est-à-dire $(TiO_2)(H_2O)_4$. La déshydratation spontanée de $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ par oxolation conduit donc à l'oxyde TiO_2 , suivant la réaction :



Jolivet et al.⁴⁰ précisent que cette hydrolyse spontanée, que subissent ces cations tétravalents même en milieu fortement acide, est due à leur charge formelle élevée. L'ion Ti (IV) existe sous forme de $(Ti(OH)(H_2O)_5)^{3+}$ à pH = 0. La charge positive ($\delta = 0,06$) du ligand OH ne permet pas la condensation, et cet ion acide est en équilibre avec le complexe $(Ti(OH)_2(H_2O)_4)^{2+}$, qui reste monomère en solution (faible charge négative, $\delta = -0,01$), en équilibre avec l'ion titanyle $(TiO(H_2O)_5)^{2+}$ par oxolation intramoléculaire :



Ils supposent aussi qu'en milieu moins acide, l'ion $(Ti(OH)_3(H_2O)_3)^+$ doit donner lieu à des phénomènes de condensation, mais il n'existe aucune donnée significative sur le sujet dans la littérature.

Delafosse⁴² (1955) a cherché à savoir s'il existe du titane (IV) libre en solution, et sous quelle forme. A partir de mesures d'extraction de solutions perchloriques de titane (IV), elle a

montré par une étude polarographique que les deux formes $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$ et $(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$ coexistent dans un certain domaine de pH. En milieu acide, au $\text{pH} < 0,3$, l'ion titanique serait sous la forme de $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$, et au $\text{pH} > 0,4$ à l'état d'ion $(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$.

Liberti et al.⁴³ (1963) ont déterminé les constantes d'hydrolyse de Ti (IV) à partir de la répartition des espèces en solution aqueuse. Leur méthode est basée sur l'extraction de l'ion Ti (IV) par des solvants organiques, à partir de solutions du perchlorate à force ionique constante (concentration en ClO_4^- à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), à 25°C , et pour une concentration en Ti (IV) proche de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Les données expérimentales pour de si faibles concentrations ne montrent pas l'existence de complexes hydroxo polynucléaires, et ils considèrent l'hydrolyse mononucléaire du titane. Ils donnent les constantes d'équilibre suivantes :

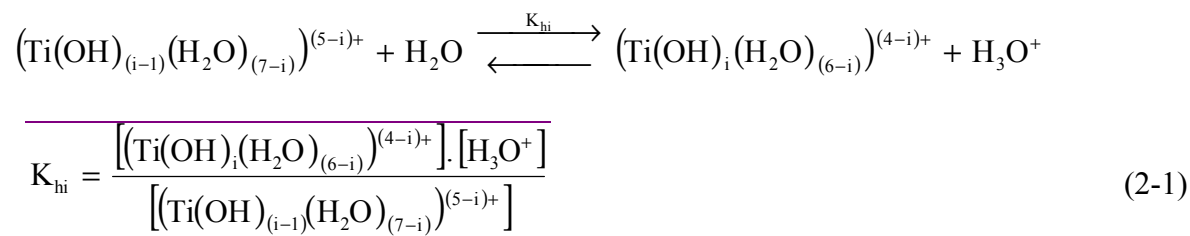
$$\alpha_1 = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}]} = 0,016 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\alpha_2 = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}]} = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

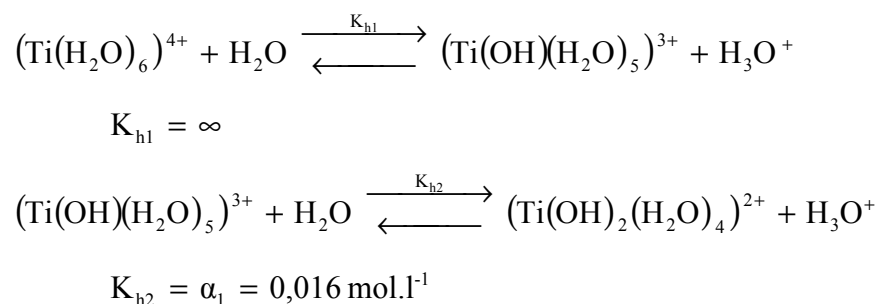
$$\alpha_3 = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}]} = 5,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

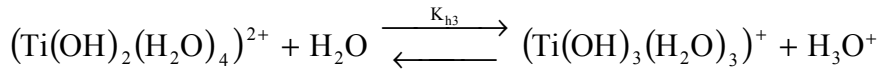
Dans leur approche, ils excluent l'existence de l'ion $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ en solution.

Des constantes qu'ils donnent, on peut déduire les constantes d'équilibre K_{hi} (pour $1 \leq i \leq 4$), correspondant aux hydrolyses successives de cet ion $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$, en écrivant :

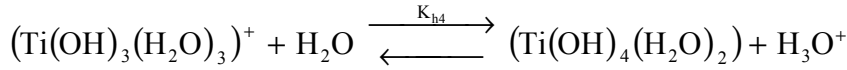


soient les constantes d'hydrolyse :





$$K_{h3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 0,004 \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_{h4} = \frac{\alpha_3}{\alpha_2} = 0,008 \text{ mol.l}^{-1}$$

Comme le précisent Liberti et al.⁴³ (1963), les variations de la concentration en ions H_3O^+ affectent les équilibres, c'est-à-dire la répartition des espèces en solution, et par conséquent l'hydrolyse du Ti (IV). Ainsi, en milieu fortement acide ($\text{pH} \leq 1,5$), l'espèce prédominante est $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$, tandis qu'en milieu moins acide ($\text{pH} \approx 2$), les équilibres d'hydrolyse sont déplacés et l'espèce prédominante devient $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$: moins acide est la solution, plus l'espèce prépondérante est hydroxylée. La distribution des espèces de titane hydroxylées calculée en fonction du pH (Figure 2-5) que donnent Liberti et al.⁴³ illustre bien cette tendance.

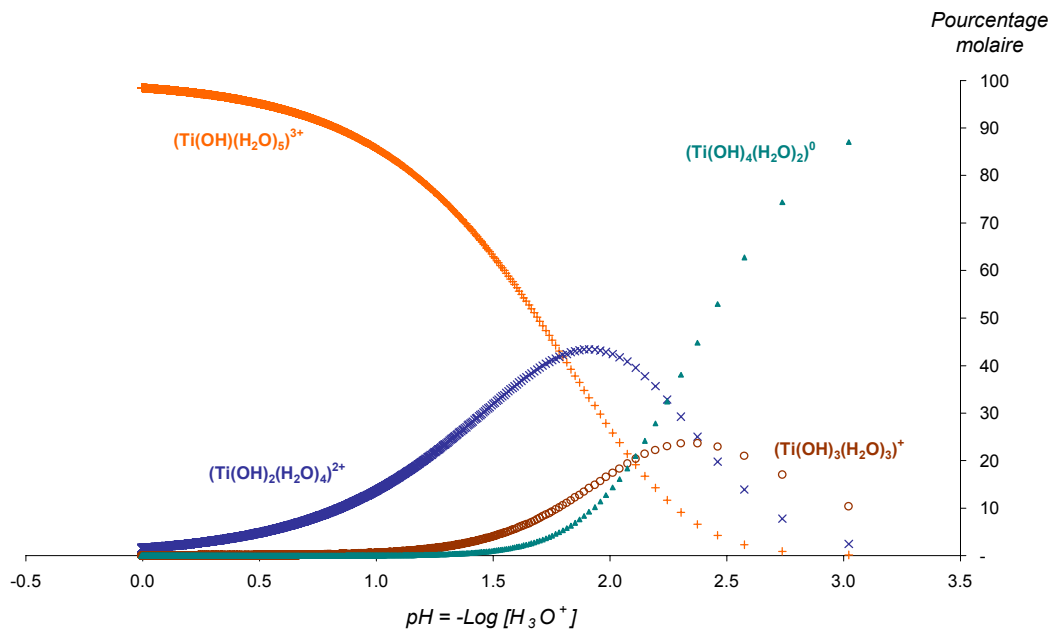


Figure 2-5 : Distribution recalculée des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH à 25°C (selon Liberti et al.⁴³ (1963)).

Nabivanets et Lukachina⁴⁴ (1964) ont étudié la répartition des différents complexes hydroxo du titane (IV), à $\text{pH} \approx 1,4$, en solution aqueuse et en présence d'acides. Ils ont estimé, par une méthode d'échange d'ions, les constantes de formation de ces espèces complexées :

$$K_{h1} = 616,59 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h2} = 223,87 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h3} = 0,0079 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h4} = 0,00043 \text{ mol.l}^{-1}$$

La Figure 2-6 représente la distribution des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH que l'on peut obtenir à partir de ces constantes. À la vue de cette représentation, il apparaît que la différence d'ordre de grandeur entre les deux premières et les deux dernières constantes d'hydrolyse revient, de fait, à négliger l'existence en solution des espèces $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ et $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$. Cette hypothèse est sans doute acceptable à $\text{pH} \approx 1,4$, c'est-à-dire dans des conditions expérimentales proches de l'étude menée par Nabivanets et Lukachina, mais elle semble être abusive pour décrire correctement la répartition des espèces en solution fortement acide ($\text{pH} \leq 1$), où les espèces faiblement hydroxylées sont bien évidemment susceptibles d'être présentes en solution.

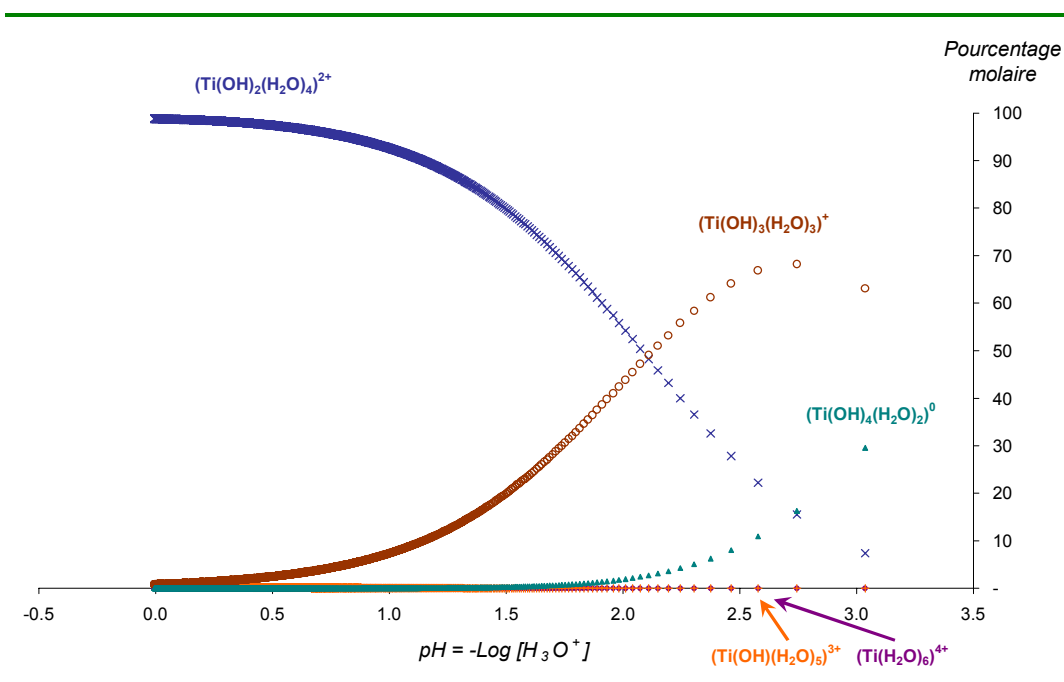


Figure 2-6 : Distribution recalculée des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH à 18°C (selon Nabivanets et Lukachina⁴⁴ (1964)).

Par une méthode gravimétrique et par spectroscopie infrarouge, Lobanov et al.⁴⁵ (1969) ont déterminé la formation d'hydroxo-complexes de titane (IV). En étudiant la distribution des espèces titane par extraction liquide-liquide, avec comme solvant une solution de thenoyl-trifluoro-acétone, et à partir de solutions de perchlorate de titane ($[\text{HClO}_4] = 6 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Ti}] = 0,6 \text{ g.l}^{-1}$) préparées par dissolution dans de l'acide perchlorique d'hydroxyde de titane obtenu par précipitation de TiCl_4 , ils en ont déduit les constantes d'hydrolyse du titane suivantes :

$$K_{h1} = 0,69 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h2} = 0,26 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h3} = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_{h4} = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$$

La Figure 2-7 rend compte de la distribution des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH, obtenue par Lobanov et al.⁴⁵ (1969).

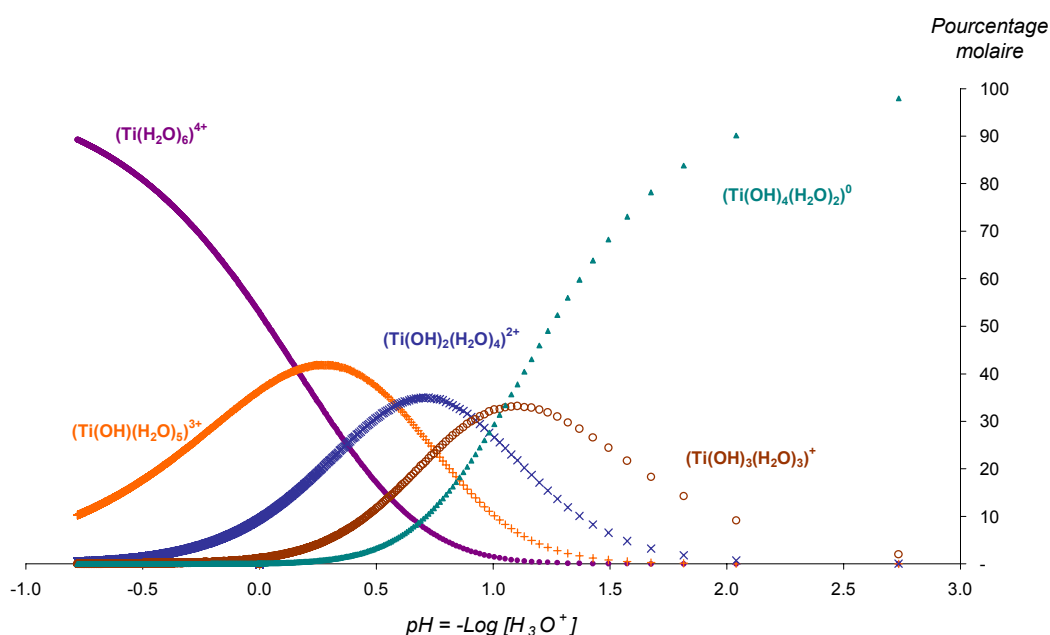


Figure 2-7 : Distribution recalculée des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH à 20°C (selon Lobanov et al.⁴⁵ (1969)).

Nazarenko et al.⁴⁶ (1971) ont déterminé les constantes d'hydrolyse des ions titane (IV) en utilisant une méthode spectroscopique pour observer par absorption de la lumière l'ajout de ligands colorés. De leurs mesures à 25°C, pour des solutions de HNO_3 contenant $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de titane (de forces ioniques comprises entre 0,1 et 1,0), ils ont déduit des corrélations entre les constantes de formation K_{hi} des complexes hydroxo mononucléaires et la force ionique I des solutions, et par extrapolation à force ionique nulle, les constantes d'hydrolyse K_{hi}^0 :

$\log_{10}(K_{h1}) = 0,098 + 0,6065.I$	$K_{h1}^0 = 1,25 \text{ mol.l}^{-1}$
$\log_{10}(K_{h2}) = -0,314 + 0,647.I$	$K_{h2}^0 = 0,49 \text{ mol.l}^{-1}$
$\log_{10}(K_{h3}) = -0,643 + 0,706.I$	$K_{h3}^0 = 0,23 \text{ mol.l}^{-1}$
$\log_{10}(K_{h4}) = -0,954 + 0,726.I$	$K_{h4}^0 = 0,11 \text{ mol.l}^{-1}$

La dépendance de la distribution des complexes hydroxo mononucléaires en fonction du pH, qu'ils déduisent de leur étude et qui est reprise en Figure 2-8, montre que la précipitation des hydroxydes de titane $(\text{Ti(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2)_0$ doit commencer à $\text{pH} \approx 0$ et être terminée à $\text{pH} > 2$. De plus, cette répartition des espèces met en évidence le fait qu'en solution aqueuse d'acide, l'ion $(\text{Ti(H}_2\text{O)})_6^{4+}$ ne peut pas exister seul, sans une certaine proportion de complexes hydroxo.

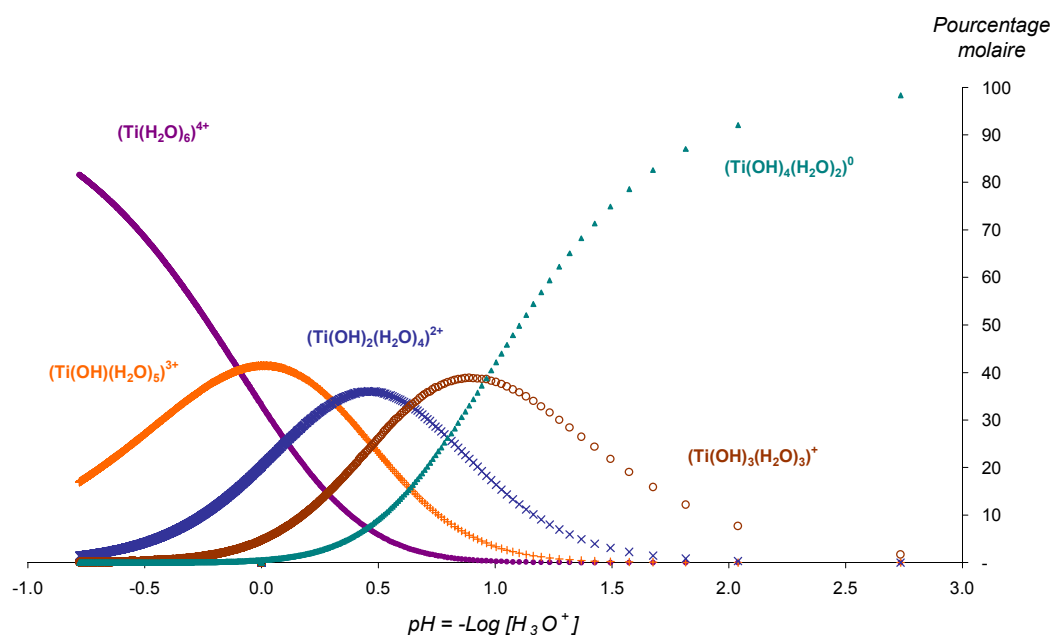
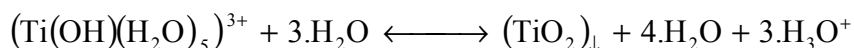


Figure 2-8 : Distribution recalculée des hydroxo-complexes de titane en fonction du pH à 0°C (selon Nazarenko et al.⁴⁶ (1971)).

Si qualitativement, ces différents auteurs proposent des approches relativement cohérentes, du point de vue quantitatif, Lobanov et al.⁴⁵ (1969) ou Nazarenko et al.⁴⁶ (1971) semblent fournir des valeurs plus satisfaisantes dans la mesure où, contrairement à Liberti et al.⁴³ (1963) ($K_{h4} = 2.K_{h3}$), les constantes, décrivant les formations consécutives des complexes, respectent l'ordre décroissant généralement observé ($K_{h(i+1)} < K_{hi}$). Par ailleurs, les constantes proposées par Nabivanets et Lukachina⁴⁴ (1964) ne paraissent pas très exploitables, si l'on désire représenter la distribution des espèces à pH très faible ($pH \leq 1$). Cependant, Baes et Mesmer³⁹ (1986) estiment que le domaine de pH couvert ($1,1 < pH < 1,8$) par les mesures de Nazarenko et al.⁴⁶ (1971) est trop restreint pour que l'on puisse raisonnablement l'étendre. Pourtant, la forte similitude des résultats obtenus par Lobanov et al.⁴⁵ (1969) d'une part, et Nazarenko et al.⁴⁶ (1971) d'autre part, à partir de constantes d'équilibre estimées par des méthodes d'analyse complémentaires et dans des conditions expérimentales différentes, tend à confirmer la validité de ces deux séries de constantes.

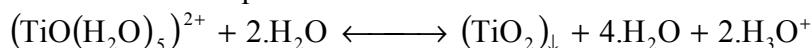
2.4.2.2 Quel peut être le précurseur ?

En ce qui concerne la formation du dioxyde de titane hydraté, les données bibliographiques sont très peu cohérentes. Ainsi, Liberti et al.⁴³ (1963) décrivent la formation du solide par l'équilibre suivant :



$$K = 10^{-2,6} = 0,0025 \text{ mol}^2.\text{l}^{-2}$$

Latimer⁴⁷ (1953), puis Wilson et Wilson⁴⁸ (1961) donnent des valeurs très différentes (respectivement $K = 10^1 \text{ mol}.\text{l}^{-1}$ et $K = 10^{20,2} \text{ mol}.\text{l}^{-1}$) de la constante de formation du solide, en considérant l'équilibre :



Baes et Mesmer³⁹ (1986) notent pourtant un bon accord entre les résultats obtenus par différents auteurs, par mesure de la solubilité du dioxyde de titane hydraté, précipité en solution et équilibré :

De $\text{pH} = 0$ à $\text{pH} \approx 2$ la solubilité diminue, dans ce domaine $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ est complètement hydrolysé en $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ qui est alors la seule espèce présente ; à $\text{pH} = 4$, l'espèce prédominante est le complexe neutre $(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)$ aqueux, le complexe cationique $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ étant lui aussi présent en quantité non négligeable ; l'hydrolyse de $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ semble se poursuivre jusqu'à $\text{pH} = 7$.

Ces études ne permettent pas de conclure véritablement sur l'espèce en équilibre avec le TiO_2 . Pourtant, il semble évident que le précurseur de la phase solide doit être un des hydroxo-complexes du titane. Indubitablement, que ce soit d'ailleurs en présence ou non de sulfate, la phase solide est issue de la solution du fait de l'hydrolyse de l'ion $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$. On peut voir alors le choix de l'un ou de l'autre de ces hydroxydes comme un pur choix conceptuel, le précurseur du dioxyde de titane étant de fait le $(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0$. En effet, l'étude des procédés de précipitation par hydrolyse nous a montré que ce complexe neutre en solution joue le rôle de monomère qui, en se polymérisant par les mécanismes d'olation et d'oxolation, donne naissance à la structure du dioxyde de titane hydraté $\text{TiO}_2.4\text{H}_2\text{O}$, formant ensuite le TiO_2 solide par désolvatation.

2.4.3 Complexes de titane en milieu acide, en présence d'ions sulfate.

Bien que, lors de l'hydrolyse thermique, l'origine de la précipitation du solide soit la formation d'hydroxo-complexes de titane, il est aussi important de tenir compte, en milieu sulfurique, de la présence de sulfato-complexes. En effet, dans l'optique d'une modélisation satisfaisante du système $\text{TiOSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, il sera nécessaire de savoir quels sont, parmi tous ces complexes, ceux nécessaires à une description correcte de ces solutions. Dans ce paragraphe, nous étudierons la bibliographie disponible sur le sujet. Nous verrons ensuite,

lors de l'étude de cohérence de ces données, la nécessité de compléter ces informations par une étude des sulfato-complexes de titane par spectroscopie Raman.

En présence d'ions sulfate, le titane peut former différents complexes anioniques ou cationiques. Le sulfate de titanyle $(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$ est le seul composé covalent qui ait été mis en évidence dans de telles conditions. La répartition de ces différentes espèces est fortement corrélée aux concentrations en ions H_3O^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} , à la concentration globale de titane en solution, à la force ionique et à la température.

Selon Cotton et Wilkinson⁴¹ (1968), des espèces telles que $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$ sont susceptibles d'apparaître en présence d'acide sulfurique, par complexation avec l'ion bidentate HSO_4^- . En augmentant le pH, la polymérisation et ensuite l'hydrolyse de ces espèces, peuvent éventuellement donner lieu à la précipitation du TiO_2 hydré.

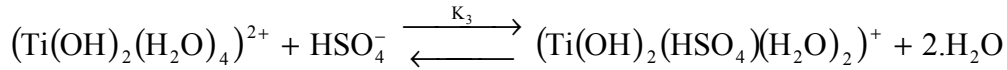
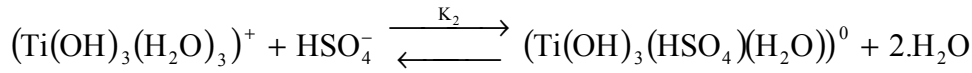
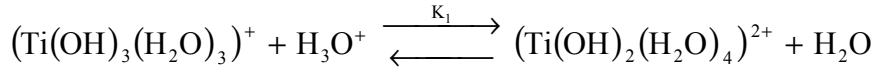
En l'absence de données thermodynamiques, Jolivet et al.⁴⁰ (1994) se basent sur le diagramme électronégativité – pH de complexation du Ti (IV) pour affirmer que la présence de sulfate en milieu fortement acide donne lieu à la complexation du titane. Ils écrivent le précurseur complexé non chargé sous la forme de $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$. L'oxyde de titane renferme toujours plus ou moins de sulfate, ce qui incite à penser que les complexes sont relativement stables, et que la formation du solide s'effectue en incorporant par olation des complexes sulfate du titane. Les ions complexants du titane empêchent les équilibres de dissociation - cristallisation conduisant à la formation de la phase rutil, thermodynamiquement stable, et stabilisent la phase métastable anatase (comme selon Dolmatov et Sheinkman²⁰ (1970), voir à la page 52).

En 1960, de Rhoden⁴⁹ met en évidence, par l'étude de la diffusion des espèces chimiques dans des gélées, le $(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$ comme seul composé défini du titane, comportant du sulfate et pouvant être décelé dans les solutions de sulfate de titanyle à 25°C. Il précise même, qu'en absence d'un gros excès d'acide sulfurique concentré, il n'existe pratiquement que du TiO_2 sous forme de micelles en solution, retenant de l'acide sulfurique adsorbé à côté d'acide libre.

Beukenkamp et Herrington⁵⁰ (1960) ont étudié les espèces de titane (IV) présentes dans l'acide sulfurique. En considérant une solution de sulfate de titanyle diluée (0,05 mol.l⁻¹ de Ti (IV)), ils ont identifié $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ (stœchiométriquement identique à $(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$, à un H_2O de coordination près, c'est-à-dire au sulfate de titanyle solide) comme espèce majoritaire se dissociant faiblement en $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$. La Figure 2-9 illustre la répartition des diverses espèces présentes en solution. Ti (IV) existe sous deux formes ioniques, $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$.

Dans des solutions de concentration en acide sulfurique d'environ 2 M, ces ions $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ existent, mais chacun d'eux peut accepter un ligand bidentate HSO_4^- pour respectivement former $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$.

En solution, trois équilibres sont donc à prendre en considération :



De plus, pour simplifier et réussir à estimer ces différentes constantes d'équilibre, Beukenkamp et Herrington⁵⁰ considèrent que dans le domaine de concentration en acide sulfurique étudié, les données de Young⁵¹ (1951), relatives aux taux de dissociation de l'acide sulfurique, permettent d'écrire la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8. [\text{HSO}_4^-]$.

Ils déterminent ainsi les constantes d'équilibres suivantes :

$$K_1 = \frac{1}{K_{h3}} = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}]}{[(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,0 \text{ mol}^{-1}.$$

d'où la constante d'hydrolyse $K_{h3} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$

$$K_2 = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0]}{[(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]} = 11,3 \text{ mol}^{-1}.$$

$$K_3 = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+]}{[(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}] \cdot [\text{HSO}_4^-]} = 0,64 \text{ mol}^{-1}.$$

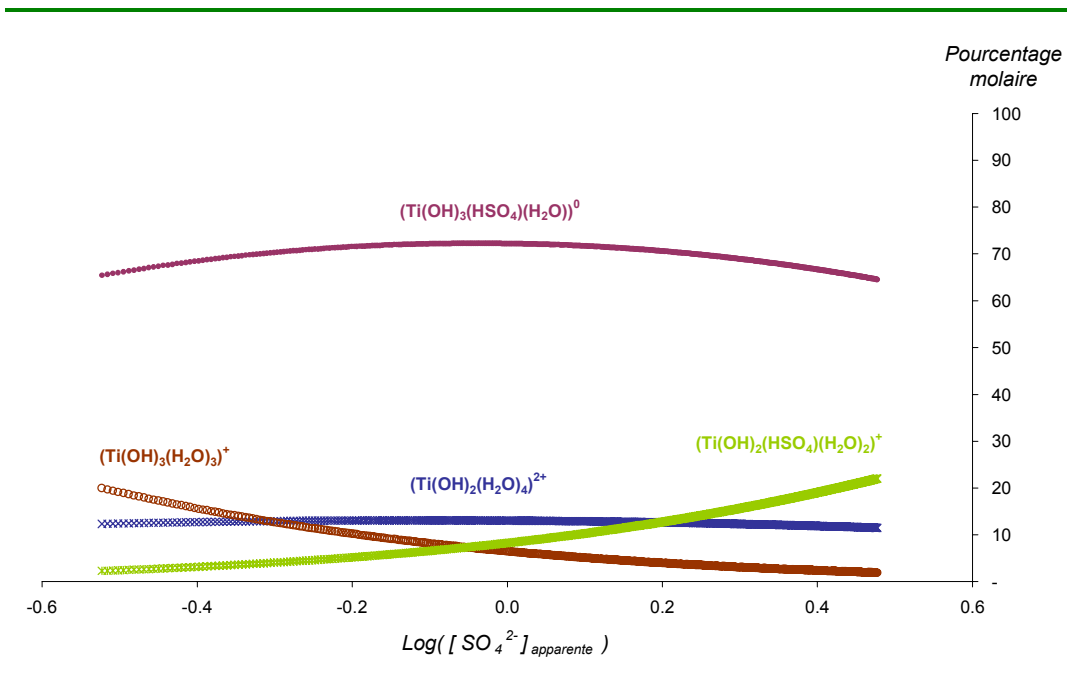


Figure 2-9 : Distribution recalculée des sulfato-complexes en fonction de la concentration en sulfate à 25°C (selon Beukenkamp et Herrington⁵⁰ (1960)).

De Rhoden⁴⁹ (1960) attribue les propriétés colloïdales des solutions de Ti (IV) à l'existence de colloïdes de TiO_2 présents en solution acide et explique la croissance des particules de TiO_2 par coagulation de ces colloïdes. Cependant, Dolmatov⁵² (1969) précise que, si les solutions contenant du Ti (IV) en forte concentration présentent effectivement certaines propriétés colloïdales, l'interprétation que propose de Rhoden⁴⁹ n'explique pas les propriétés ioniques de Ti (IV) dans ces solutions : leur forte réactivité est caractéristique d'une solution contenant un sel dissocié en deux espèces ioniques, cations et anions.

Par des méthodes de titration potentiométrique, ou de mesures de conductivité et de viscosité à des températures variant de 18 à 25°C, Dolmatov⁵² (1969) détermine la composition et la charge des complexes hydroxo dans le système acide sulfurique – titane (IV) - eau (Tableau 2-3). Il a principalement travaillé à 25°C sur des solutions de concentrations variées en titane et en acide ($0,25 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{Ti}] < 3,3 \text{ mol.l}^{-1}$ et $0,9 \text{ mol.l}^{-1} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 6,9 \text{ mol.l}^{-1}$). La concentration en ions H_3O^+ en solution augmente au cours de l'hydrolyse de la solution de Ti (IV) en milieu sulfurique. La titration permet le calcul de la concentration en ions H_3O^+ libérés du fait de l'hydrolyse de $(\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(6-x)})^{(4-x)+}$ en $(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0$, et de trouver x et $(4-x)$, c'est-à-dire la composition et la charge moyenne du complexe hydroxo.

Selon cette étude, les deux complexes prédominants sont $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$, le premier étant en proportion plus importante si la concentration en titane augmente.

À plus haute température (90 et 108°C), la charge du complexe hydroxo diminue et atteint une valeur inférieure à l'unité (Tableau 2-4), avec libération de protons, ce qui peut s'interpréter comme résultant de la formation par oxolation de complexes polynucléaires de type $(\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_3)^+$ ou $(\text{Ti}_4\text{O}_6(\text{OH})_3)^+$.

[Ti] (g.l ⁻¹)	[H ₂ SO ₄] (M)		x	(4-x)	Complexes identifiés
	Libre	Total			
0,25	0,75	0,9	2,75	1,25	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$
1,1	1,55	2,1	3,0	1,0	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$
1,25	2,85	3,8	2,5	1,5	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$
1,25	5,95	6,9	2,5	1,5	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$
1,6	3,1	4,1	2,75	1,25	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$
2,1	3,2	4,25	3,0	1,0	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$
2,35	2,2	3,4	3,0	1,0	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$
3,3	4,35	6,0	3,0	1,0	$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$

Tableau 2-3 : Compositions des complexes hydroxo $(\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(6-x)})^{(4-x)+}$ en milieu sulfurique à 25°C (selon Dolmatov⁵² (1969)).

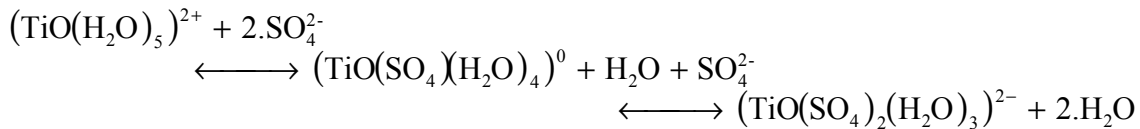
Pendant l'hydrolyse thermique, la charge de l'ion diminue à 0,25 et des polycations instables sont formés.

En milieu concentré ($[H_2SO_4] = 6\text{ M}$ et $[Ti] = 3,3\text{ M}$ à 25°C), ou proche de l'ébullition, Dolmatov⁵² (1969) constate la formation de complexes polynucléaires du type $(Ti(OH)_3(HSO_4))_n$. Il y a alors formation d'un polymère minéral. En effet, pour $C_{Ti} > 0,4\text{ M}$, Dolmatov⁵² a mis en évidence l'apparition du complexe électriquement neutre $(Ti(OH)_3(HSO_4)(H_2O))^0$, dans les solutions d'acide sulfurique.

$[Ti]$ (g.l ⁻¹)	T (°C)	$[H_2SO_4]$ (M)		x	(4-x)
		Libre	total		
1,5	25	3,25	4,0	3,0	1,0
1,5	90	3,62	4,0	3,5	0,5
1,5	108	3,87	4,0	3,75	0,25

Tableau 2-4 : Influence de la température sur la composition des complexes (selon Dolmatov⁵² (1969)).

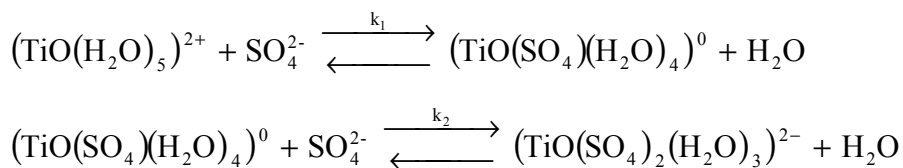
Nabivanets⁵³ (1962) s'est basé sur des mesures de transport par électrolyse pour déterminer la distribution du titane entre les différentes formes ioniques en solution dans l'acide sulfurique. Après électrolyse, les concentrations de Ti (IV) anodique et cathodique ont été déterminées par photométrie. L'étude de Nabivanets⁵³ met en évidence la formation d'espèces anioniques et de sulfato-complexes neutres selon les réactions :



Dans les solutions contenant 0,05 M de titane avec $[H_2SO_4] < 0,5\text{ M}$, les formes cationiques du titane sont les espèces dominantes. L'augmentation de la concentration acide mène à la formation de sulfato-complexes non-chargés ou anioniques basés sur l'ion titanyle.

De même, selon l'auteur, dans des solutions fortement acides, l'ion HSO_4^- , plutôt que SO_4^{2-} , peut participer à la formation de ces complexes.

Après avoir constaté par électro-migration que les ions SO_4^{2-} et HSO_4^- sont susceptibles de prendre part à la formation des complexes électriquement neutres pouvant s'écrire $(TiO(SO_4)(H_2O)_4)^0$ ou $(TiO(HSO_4)_2(H_2O))^0$, Nabivanets⁵⁴ (1962) complète cette étude en utilisant la méthode de chromatographie par échange d'ions, et détermine la composition et la stabilité des sulfato-complexes formés à partir de l'ion titanyle à 18°C . Pour des concentrations en $(Na)_2SO_4$ comprises entre 0,01 et 0,1 M et $[Ti] = 2.10^{-4}\text{ M}$ en milieu perchlorate ($[HClO_4] = 0,20\text{ M}$), il a déterminé la répartition des espèces en fonction de la concentration en SO_4^{2-} . La Figure 2-10 illustre cette répartition. La formation des complexes suit les réactions :



avec les constantes d'équilibre :

$$k_1 = \frac{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0]}{[(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 248,7562 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$$

$$k_2 = \frac{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-}]}{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 15,7480 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$$

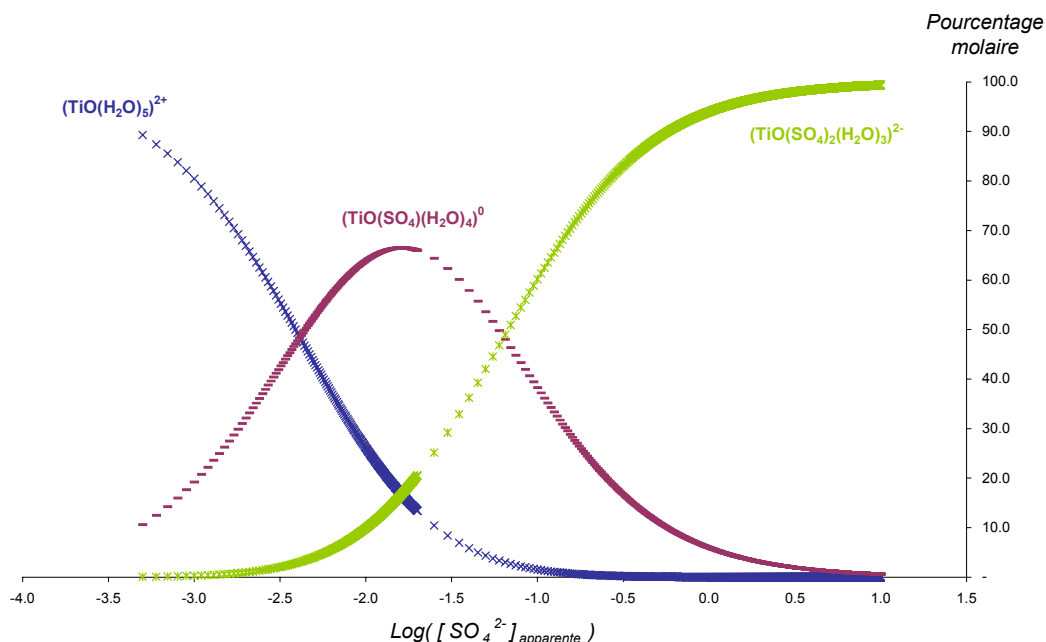
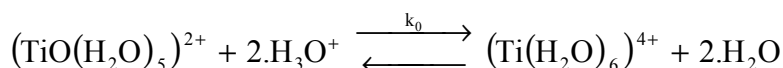


Figure 2-10 : Distribution recalculée des sulfato-complexes en fonction de la concentration en sulfate à 18°C (selon Nabivanets⁵⁴ (1962)).

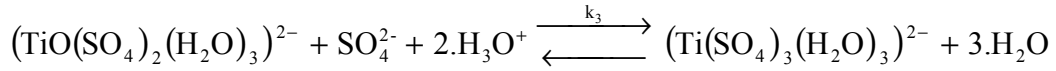
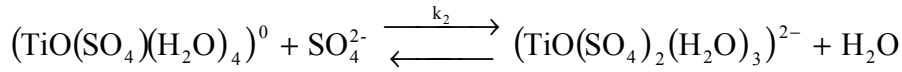
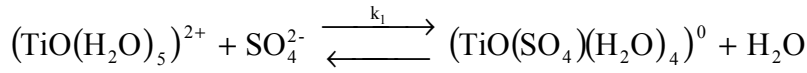
Babko et al.⁵⁵ (1969) ont à nouveau étudié, suivant une méthode d'extraction par échange d'ions, la formation et la stabilité des sulfato-complexes de titane (IV) à 20°C. Pour $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ comprise entre 0,01 et 10 M et $[\text{Ti}] \approx 10^{-3}$ M, ils ont déterminé la répartition des espèces en fonction de la concentration en H_2SO_4 . La Figure 2-11 illustre cette répartition. $(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$ est l'espèce majoritaire pour $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ comprise entre 0,05 et 7 M. Ainsi, sur un large domaine de concentration en acide sulfurique, les complexes titanyles prédominent en solution, et les sulfato-complexes de $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ ne sont formés qu'en présence d'un excès de H_2SO_4 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 5$ M).

Ils considèrent l'équilibre suivant entre l'ion titanyle et le titane (IV) :



$$k_0 = \frac{[(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}]}{[(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$$

La formation des complexes suit les réactions :



avec les constantes d'équilibre telles que :

$$k_1 = \frac{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0]}{[(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 169,50 \text{ mol}^{-1}.\text{l}$$

$$k_2 = \frac{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-}]}{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = 76,92 \text{ mol}^{-1}.\text{l}$$

$$k_3 = \frac{[(\text{Ti}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-}]}{[(\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 1,35 \text{ mol}^{-3}.\text{l}^3$$

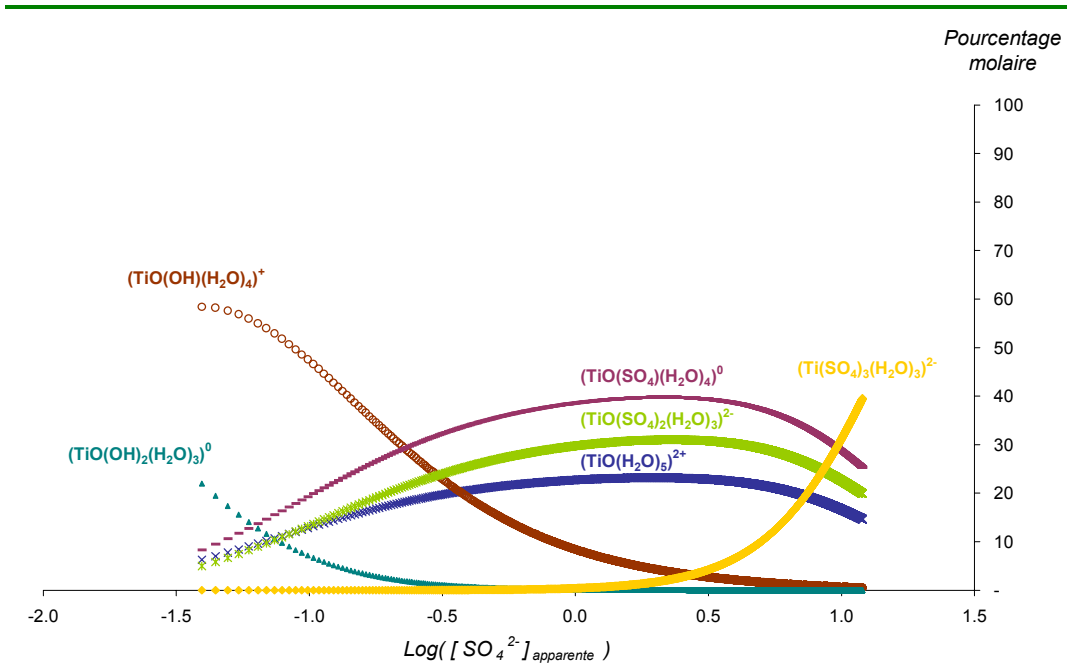
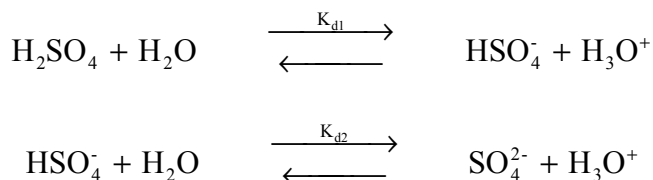


Figure 2-11 : Distribution recalculée des sulfato-complexes en fonction de la concentration en sulfate à 20°C (selon Babko et al.⁵⁵ (1969)).

Aucun de ces auteurs n'a étudié la répartition des espèces dans les conditions de températures que l'on doit considérer pour l'étude de la précipitation par thermo-hydrolyse (100-110°C). Ils ne sont pas d'accord entre eux quant aux espèces prépondérantes dans les solutions concentrées de titane en milieu sulfurique. En outre, tous négligent la deuxième dissociation de l'acide sulfurique et ne considèrent que la première en la postulant totale.



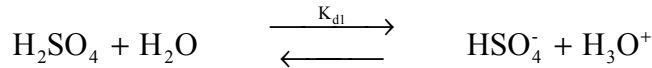
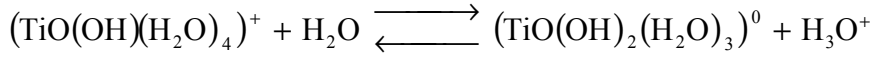
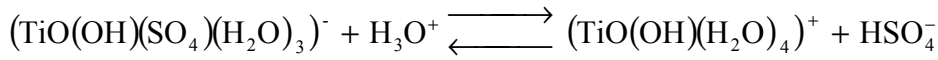
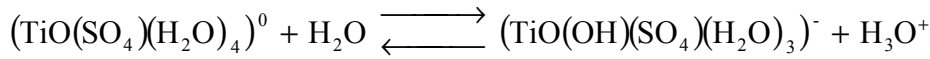
avec $K_{d1} > K_{d2}$.

Or Tur'yan et Maluka⁵⁶ (1981) ont montré que dans les solutions de sulfate de titane la constante K_{d2} augmente avec la force ionique de la solution. Il y a donc formation non négligeable de SO_4^{2-} et, dans les solutions sulfuriques concentrées, le titane forme plus facilement des complexes avec SO_4^{2-} plutôt qu'avec HSO_4^- . L'investigation spectroscopique des compositions et des stabilités des complexes sulfate de Ti (IV) de Tur'yan et Maluka⁵⁶ (1981) a été menée en regard de l'étude de Beukenkamp et Herrington⁵⁰ (1960), mais ils ont pour leur part calculé les concentrations en ions SO_4^{2-} , en utilisant la constante de dissociation K_{d2} déterminée par l'étude Raman de Young⁵¹ (1951) et par la méthode des forces électromotrices de Pitzer et al.⁵⁷ (1977). Selon eux, les Ti (IV) forment préférentiellement des complexes uniligands avec SO_4^{2-} , et ce jusqu'à des concentrations en ions sulfate atteignant 0,9 M pour les solutions les plus acides. Dans le domaine de concentration qu'ils ont étudié (la concentration en H_3O^+ comprise entre 0,5 et 2,5 M), les ions $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$ prédominent en solution, et forment le complexe sulfate uniligand de composition $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^+$ dont la constante de formation décroît fortement avec l'augmentation de la force ionique de la solution, ce qui empêche l'extrapolation de sa valeur à force ionique nulle. Cette constante est estimée à $K \approx 20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ à $I = 0,6$.

Lundin et al.⁵⁸ (1986) ont réalisé des mesures de conductivité spécifique, de température de cristallisation des solutions, et de concentration des espèces solubles Ti (IV) (déterminée après réduction de Ti (IV) en Ti (III)). Leur méthode consiste à dissoudre du sulfate de titanyte déshydraté dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, et de suivre à partir de ces mesures, au cours de l'hydrolyse à 0°C, les concentrations des espèces qu'ils supposent exister dans des solutions concentrées ($[\text{Ti}] = 2,5 \text{ M}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ M}$ au maximum), soient :

$(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$, $(\text{TiO}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3)^-$, $(\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4)^+$ et $(\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3)^0$, c'est-à-dire le dioxyde de titane hydraté ($\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Ils considèrent alors les équilibres suivants :



Des propriétés mesurées, ils déterminent la répartition de ces différentes espèces, retranscrite dans le Tableau 2-5.

n°	Initiales (mol.l ⁻¹)		Expérimentales (mol.l ⁻¹)			
	Ti	H ₂ SO ₄	(TiO(SO ₄)(H ₂ O) ₄) ⁰	(TiO(OH)(SO ₄)(H ₂ O) ₃) ⁻	(TiO(OH)(H ₂ O) ₄) ⁺	(TiO(OH) ₂ (H ₂ O) ₃) ⁰
1	0,48	0,92	0,29	0,19	0,00	0,00
2	2,06	1,57	1,62	0,44	0,00	0,00
3	2,40	1,09	1,65	0,75	0,00	0,00
4	2,33	0,58	1,69	0,86	0,00	0,00
5	2,55	0,58	0,33	0,30	0,70	1,22
6	1,21	0,71	0,77	0,44	0,00	0,00
7	1,21	0,71	0,18	0,14	0,17	0,72
8	1,21	0,71	0,00	0,07	0,16	0,98

Tableau 2-5 : Concentrations des espèces en solution (selon Lundin et al.⁵⁸ (1986)).

Les échantillons n°5, 7 et 8 ont subi, avant leur analyse, un traitement thermique jusqu'à la température d'ébullition, pendant 75 (n°5 et 7) ou 100 min (n°8). Ces essais ont alors donné lieu à la formation de quantités appréciables d'espèces anionique et neutre, dues à la précipitation du dioxyde de titane hydraté par thermo-hydrolyse.

En 1987, Godneva et al.⁵⁹ ont montré, par l'ajout de sels dans des solutions de sulfate de titanyle, que les hydroxo-complexes prédominent aux concentrations inférieures à 0,5 mol.l⁻¹,

et qu'au delà les sulfato-complexes, de rapport molaire $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Ti}} = 1$, sont aussi présents. Les

solutions de TiO(SO₄)(H₂O)₄ qu'ils ont étudiées couvrent un domaine de concentration en titane (IV) compris entre 0,1 mol.l⁻¹ et 2 mol.l⁻¹. L'étude de la composition du précipité obtenu après l'ajout de solutions de sels et le suivi de la concentration en H₃O⁺ par des mesures du pH montrent que ces solutions de sulfate de titanyle sont hydrolysées à plus de 50% et comportent aussi bien des hydroxo-complexes que des sulfato-complexes mononucléaires.

Pour déterminer les lois cinétiques de précipitation, Raskopf et Gaunand⁶⁰ (1999) se basent sur des mesures de solubilité effectuées à des températures et à des concentrations d'acide cohérentes avec celles que l'on a en pratique lors de la précipitation de solutions de sulfate de titanyte par hydrolyse thermique. Ils prennent en compte la formation de sulfato-complexes uniligands proposée par Cotton et Wilkinson⁴¹ (1968), c'est-à-dire $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$. Les données expérimentales, couvrant le domaine de température de 80 à 100°C et le domaine de concentration en titane totale $[\text{Ti}(\text{IV})]_{\text{T}}$ de 0,430 à 4,030 mol.l⁻¹ en milieu sulfurique concentré, leur permettent d'établir la relation :

$$\frac{[\text{Ti}(\text{IV})]_{\text{T}}}{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\beta_{31}K_0}{\beta_{40}} + \frac{\beta_{21}K_0}{\beta_{40}} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

où $K_0 = [(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0]$ est la constante pour l'équilibre solide-liquide entre $(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0$ et l'anatase TiO_2 , qui s'écrit

$$(\text{TiO}_2)_\downarrow + 4.\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_0} (\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0$$

Les deux termes du membre de droite de leur relation correspondent aux équilibres entre l'anatase et respectivement $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ ou $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$.

Raskopf et Gaunand⁶⁰ (1999) ont déterminé les lois en température pour la formation de ces complexes :

$$\frac{\beta_{31}K_0}{\beta_{40}} = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]} = 1.75 \times 10^{-14} \exp\left(\frac{51810}{RT}\right)$$

et :

$$\frac{\beta_{21}K_0}{\beta_{40}} = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{HSO}_4^-]} = 7.80 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{29450}{RT}\right)$$

avec $\beta_{\text{mp}} = \frac{[(\text{Ti}(\text{OH})_m(\text{HSO}_4)_p(\text{H}_2\text{O})_{(6-m-2p)})^{(4-m-p)+}]}{[(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}] \cdot [\text{HSO}_4^-]^p}$

2.4.4 Étude de cohérence des données bibliographiques.

En considérant l'ensemble de la bibliographie existant sur le sujet, il apparaît nécessaire de prendre en considération un certain nombre d'espèces présentes en solution, et cela avec plus ou moins de certitudes.

Ainsi, dans le cadre de l'étude de la précipitation du sulfate de titanyle par hydrolyse thermique en milieu sulfurique concentré, nous pouvons nous attendre à la présence des ions HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_3O^+ , issus de la dissociation de l'acide sulfurique en présence d' H_2O .

De même, $(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0$ doit très certainement se dissocier dans le milieu, et l'ion $(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+}$ doit spontanément donner lieu aux complexes hydroxo $(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$, $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$, $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$, $(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0$. Ce dernier est le précurseur en phase liquide, qui donnera naissance à l'oxyde de titane hydraté $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La présence de sulfate en solution peut donner lieu à la complexation des hydroxo-complexes. Ainsi, SO_4^{2-} peut former avec $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ l'espèce mono-complexée $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3)^0$ ou bi-complexée $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$.

Le cas échéant, il est envisageable de devoir tenir compte de la formation de complexes uniligands de l'ion bidentate HSO_4^- avec $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+$, selon les domaines de prédominance de ces espèces en solution, et par conséquent des espèces $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$.

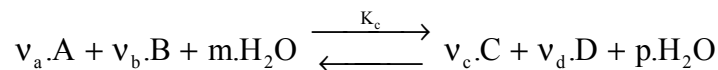
L'existence et la stabilité de l'ion titanyle TiO^{2+} en solution, et de ses différents sulfato- et/ou hydroxo-complexes, semblent être grandement hypothétiques. En effet, comme cet ion n'a jamais été mis en évidence en solution, on peut le voir comme un simple isomère de $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$.

Le choix des constantes d'équilibre décrivant la formation de ces espèces est donc un élément clé de la description du système en solution. Cependant, l'étude bibliographique ne nous donne guère de renseignements cohérents dans la mesure où les données que l'on y trouve ont souvent été déterminées pour des systèmes très éloignés en concentration et en température des conditions de précipitation. Par exemple, il est fort probable que les constantes de dissociation des complexes hydroxylés du titane soient plus faibles en milieu sulfurique à fortes concentrations que celles rapportées dans la littérature pour des milieux dilués.

Les Tableau 2-6 et Tableau 2-7 présentent de manière synthétique l'ensemble des données pertinentes disponibles dans la littérature pour décrire les équilibres intervenant dans les solutions aqueuses de sulfate de titanyle. Le premier regroupe les équilibres des espèces titaniques en milieu acide en absence d'ions SO_4^{2-} , tandis que le second couvre tous les équilibres envisageables en présence d'ions SO_4^{2-} . Les constantes d'équilibre y sont reportées sous deux formes : K_c , la constante d'équilibre proprement dite, c'est-à-dire le rapport des concentrations intervenant au sein de l'équilibre considéré à dilution infinie, et $\ln(K_x)$, le logarithme népérien de la même constante exprimée dans l'échelle des fractions molaires, tel que nous l'utiliserons par la suite dans le cadre de la modélisation. Rappelons que dans la

plupart des cas, et selon l'écriture de l'équilibre considéré, K_x est différent de K_c , car la fraction molaire de l'eau doit être prise en compte dans l'expression de la constante en fractions molaires.

En adoptant l'écriture très générale de l'équilibre suivant :



avec

$$K_c = \frac{[C]^{v_c} \cdot [D]^{v_d}}{[A]^{v_a} \cdot [B]^{v_b}} \quad \text{et} \quad K_x = \frac{(x_C)^{v_c} \cdot (x_D)^{v_d}}{(x_A)^{v_a} \cdot (x_B)^{v_b}}$$

Comme on considère les constantes d'équilibre à dilution infinie dans l'eau, on peut écrire l'approximation suivante :

$$x_I \approx \frac{[I]}{[H_2O]}, \text{ quelle que soit l'espèce I,}$$

d'où

$$K_x = \frac{[C]^{v_c} \cdot [D]^{v_d}}{[A]^{v_a} \cdot [B]^{v_b}} \cdot [H_2O]^{(v_a+v_b-v_c-v_d)} = K_c \cdot [H_2O]^{(v_a+v_b-v_c-v_d)} \quad (2-2)$$

soit

$$\ln(K_x) = \ln(K_c) + (v_a + v_b - v_c - v_d) \cdot \ln([H_2O]) \quad (2-3)$$

par ailleurs, M_{H_2O} étant la masse molaire de l'eau en kg.mol^{-1} , on a :

$$\ln([H_2O]) = \ln\left(\frac{1}{M_{H_2O}}\right) = -\ln(M_{H_2O}) = -\ln(0,018015) = 4,01655 \quad (2-4)$$

soit, finalement la relation :

$$\ln(K_x) = \ln(K_c) + (v_a + v_b - v_c - v_d) \cdot 4,01655 \quad (2-5)$$

La complexité du milieu réactionnel que l'on considère explique la difficulté à obtenir des renseignements cohérents et à proposer des hypothèses irréfutables quant aux espèces présentes en solution.

Ainsi, il serait notamment utile de préciser l'existence des sulfato-complexes de titane, de les identifier par une étude spectroscopique par exemple, voire si possible de déterminer des constantes de formation apparentes. Le chapitre suivant présente l'étude que nous avons menée en spectroscopie Raman dans cette optique.

Auteur	Liberti et al. ⁴³ (1963)	Nabivanets et Lukachina ⁴⁴ (1964)	Lobanov et al. ⁴⁵ (1969)	Nazarenko et al. ⁴⁶ (1971)				
Température	25°C	18°C	20°C	0°C				
Milieu d'étude	[HClO ₄] = 0,1 M 0,5 < pH < 3 I = 0,1 10 ⁻⁵ < [Ti] < 5.10 ⁻⁴ M	[HNO ₃] ≤ 11 M [HCl] ≤ 2 M 0,5 < [H ₂ SO ₄] < 0,7 M pH ≈ 1,4 et I = 0,1 [Ti] = 0,05 M	[HClO ₄] = 6 M I = 1 [Ti] = 5.10 ⁻⁴ M	NO ₃ ⁻ 1,1 < pH < 1,8 0,1 < I < 1,0 [Ti] = 10 ⁻⁵ M				
Méthode	Extraction de l'ion Ti (IV) par solvant	Échange d'ions Solubilité	Gravimétrie Spectro-photométrie	Spectro-photométrie				
Équilibre	Constantes d'équilibre thermodynamiques (supposées à force ionique nulle)							
	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)
$(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{K}_{\text{h1}}} (\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$			616,59	2,4077	0,69	-4,3876	1,25	-3,7934
$(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{K}_{\text{h2}}} (\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	0,016	-8,1517	223,87	1,3945	0,26	-5,3636	0,49	-4,7299
$(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{K}_{\text{h3}}} (\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	0,004	-9,5380	0,0079	-8,8574	0,12	-6,1368	0,23	-5,4862
$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{K}_{\text{h4}}} (\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	0,008	-8,8449	0,00043	-11,7683	0,09	-6,4245	0,11	-6,2238

Tableau 2-6 : Équilibres des espèces titane en milieu acide en absence d'ions sulfate.

Auteur	Beukenkamp et Herrington ⁵⁰ (1960)	Nabivanets ⁵⁴ (1962)	Babko et al. ⁵⁵ (1969)	Lundin et al. ⁵⁸ (1986)				
Température	25°C	18°C	20°C	0°C				
Milieu d'étude	0 < [H ₂ SO ₄] < 2,5 M I = 1,5 [Ti] = 0,05 M	0 < [NaSO ₄] < 0,1 M [HClO ₄] = 0,20 M 0,45 < I < 1,1 [Ti] = 2.10 ⁻⁴ M	0,1 < [H ₂ SO ₄] < 8 M I = 8 [Ti] = 0,1 M	0,6 < [H ₂ SO ₄] < 1,5 M 0,4 < [Ti] < 2,55 M				
Méthode	Échange d'ions	Échange d'ions Solubilité	Extraction de l'ion Ti (IV) par solvant	Conductance θ cristallisation Solubilité				
Équilibre	Constantes d'équilibre thermodynamiques (supposées à force ionique nulle)							
	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)	K _c	ln(K _x)
$(\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6)^{4+} + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{K}_{h1}} (\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$								
$(\text{Ti}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{K}_{h2}} (\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$								
$(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{K}_{h3}} (\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	0,50	-4,7097						
$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{K}_{h4}} (\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^0 + \text{H}_3\text{O}^+$								
$(\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longleftrightarrow (\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0 + \text{H}_2\text{O}$			248,7562	9,5330	169,50	9,1494		
$(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+} + \text{HSO}_4^- \longleftrightarrow (\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+ + 2.\text{H}_2\text{O}$	0,64	3,5703						
$(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0 + \text{SO}_4^{2-} \longleftrightarrow (\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-} + \text{H}_2\text{O}$			15,7480	6,7733	76,92	8,3593		
$(\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2.\text{H}_3\text{O}^+ \longleftrightarrow (\text{Ti}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3)^{2-} + 3.\text{H}_2\text{O}$					1,35	12,3498		
$(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{HSO}_4^- \longleftrightarrow (\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0 + 2.\text{H}_2\text{O}$	11,3	6,4414						
$(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow (\text{TiO}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3)^- + \text{H}_3\text{O}^+$							0,832	-4,2005
$(\text{TiO}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3)^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longleftrightarrow (\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4)^+ + \text{HSO}_4^-$							1,995	0,6906
$(\text{TiO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4)^0 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow (\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3)^+ + \text{HSO}_4^-$	0,0891	-6,4345					1,660	-3,5097

Tableau 2-7 : Équilibres des espèces titane en milieu acide en présence d'ions sulfate.

CHAPITRE 3

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU SYSTÈME H_2O - H_2SO_4 - $TiOSO_4$

L'étude bibliographique concernant les solutions de sulfate de titanyle que nous avons menée au chapitre précédent a mis en évidence la difficulté de la description de ces systèmes. En effet, il apparaît qu'en solution aqueuse, et de surcroît en présence d'acide sulfurique, les ions Ti^{4+} issus de la dissociation du sulfate de titanyle sont susceptibles de former un grand nombre de complexes, non seulement avec les groupes hydroxyles, mais aussi avec les sulfates ou les hydrogenosulfates disponibles en solution.

Les hypothèses de formation de ces sulfato-complexes de titane sont nombreuses, et les données des différents auteurs ayant tenté de caractériser ces solutions sont difficiles à apprécier.

Dans l'optique de fournir une description qualitative de ces complexations, voire même d'obtenir des données expérimentales intégrables au sein de la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$, nous avons entrepris l'étude de ces solutions par spectroscopie Raman, et dans des conditions de concentrations apparentes en titane et en sulfate cohérentes avec celles rencontrées dans le cadre du procédé de précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.

Après une brève description de la méthode d'analyse employée, nous présenterons les études antérieures, qui ont été menées par différents auteurs pour caractériser le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Nous exposerons ensuite notre propre étude de ces solutions aqueuses d'acide sulfurique, puis celle des solutions contenant du titane, menées toutes deux à 25, 50 et 75°C. Nous verrons qu'il est alors possible d'identifier la présence de sulfato-complexes de titane, et de déduire, par une analyse quantitative, leur concentration apparente.

3.1 Méthode d'analyse par spectroscopie Raman.

3.1.1 Généralités.

Un élément chimique, quel qu'il soit, peut occuper un certain nombre d'états d'énergie bien déterminés. Sous l'excitation d'une onde électromagnétique d'énergie $h\nu_0$, il peut passer d'un état (i) à un état (j) en absorbant ou en diffusant de l'énergie. Dans le cas de la spectroscopie, c'est le phénomène de diffusion d'un photon incident qui intervient. Cette diffusion s'effectue dans toutes les directions, avec ou sans changement d'énergie. On distingue donc deux types de diffusion, schématisés par la Figure 3-1 :

- ♦ la diffusion Rayleigh : le choc est élastique, sans changement d'énergie. Lors du choc, l'espèce chimique absorbe le photon et passe de l'état fondamental de vibration E_0 à un état instable d'énergie plus élevée. Elle retourne immédiatement à son niveau d'énergie initial, en émettant un photon de même fréquence que celui incident. Ce phénomène est le plus probable, et donnera lieu à une raie intense.
- ♦ la diffusion Raman : le choc est inélastique, et le photon incident prend ou cède de l'énergie. Lors de la collision, il y a échange d'énergie ΔE . D'après la loi de la conservation de l'énergie, on a $\Delta E = h\nu_0 \pm h\nu_{i \rightarrow j} = h\nu_s$. Cette diffusion est bien moins intense que celle de Rayleigh.



Figure 3-1 : Effet Rayleigh et effet Raman.

Ces deux diffusions se produisent simultanément. La Figure 3-2 représente le type de spectre que l'on obtient, c'est-à-dire le tracé de l'intensité I en fonction du nombre d'onde ν (l'inverse de la longueur d'onde, exprimé en cm^{-1}). ν_0 représente le nombre d'onde du faisceau incident.

Un spectre Raman donne l'intensité I en fonction du déplacement $\nu - \nu_0$, où ν est le nombre d'onde de l'onde diffusée. On y observe deux types de raies, appelées Stokes et anti-Stokes, correspondant respectivement à un gain et à une perte d'énergie (voir Figure 3-3). Le spectre est symétrique vis à vis des déplacements, mais les raies anti-Stokes sont toujours moins intenses (dix fois environ) que les raies Stokes, conformément à la loi de Boltzmann (selon laquelle plus un niveau d'énergie est élevé, moins il est peuplé).

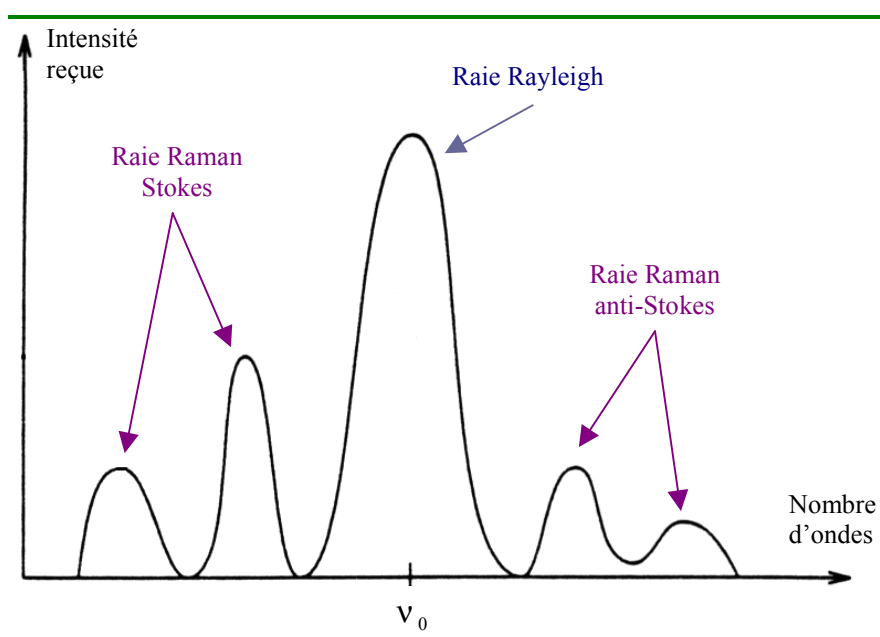


Figure 3-2 : Représentation des raies Rayleigh et Raman.

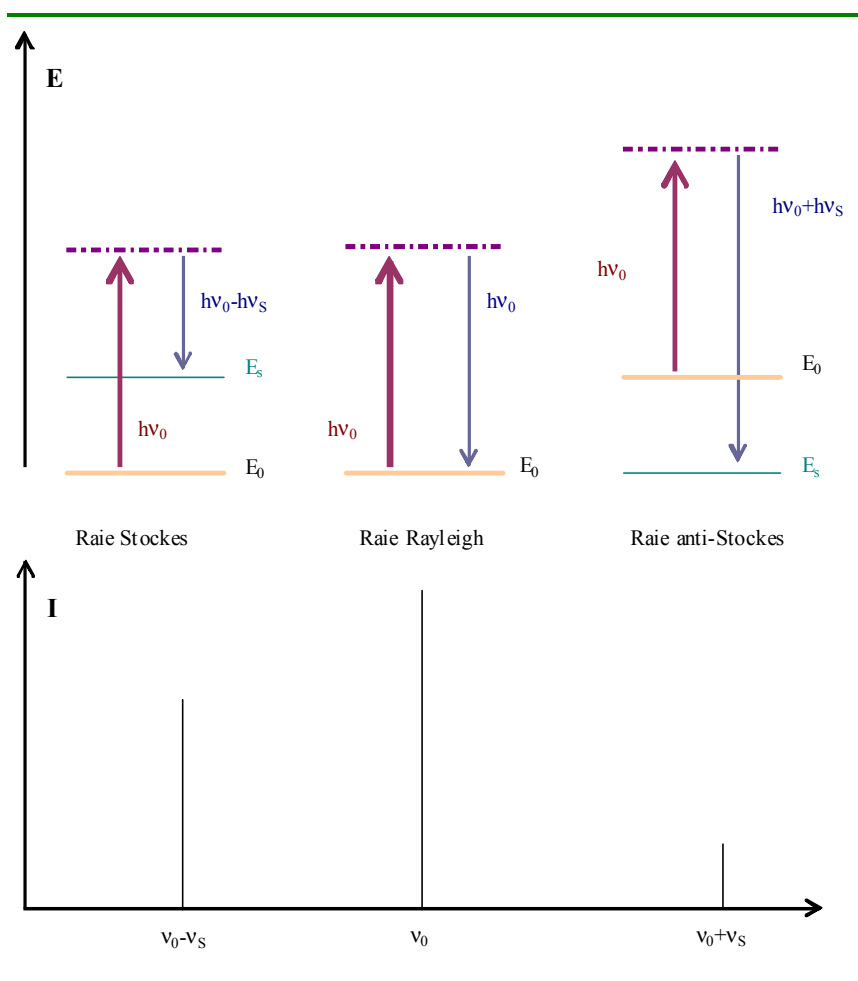


Figure 3-3 : Présentation de l'effet Raman, diagramme d'énergie et spectre équivalent.

3.1.2 Mesure de l'intensité en spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman permet la détermination de la répartition des espèces sans perturber leurs équilibres. Lors de la spectroscopie Raman, la raie Rayleigh est filtrée. Chaque pic du spectre correspond à une transition énergétique, et caractérise ainsi des vibrations de groupements atomiques au sein d'une espèce chimique présente dans le système étudié. En outre, si les positions des pics nous donnent une information qualitative, les concentrations des différentes espèces peuvent être déduites des aires sous ces pics. En général, une relation linéaire relie la concentration molaire c à l'aire A du pic, du type $A = k \times c$, où k est le coefficient de réponse de l'espèce considérée.

En 1934, Placzek⁶¹ élabore une théorie semi-empirique pour décrire l'intensité des bandes Raman, basée sur la polarisabilité des espèces chimiques. L'intensité d'une raie Raman de type Stokes, correspondant à une transition d'états d'énergie de E_i à E_j , peut être exprimée, par unité d'angle solide et par centre diffusant, par :

$$I_{v,ij} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^4}{\bar{\nu} [1 - \exp(-\frac{hc\bar{\nu}}{k_B T})]} g_v \left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q_v} \right)_0^2 \quad (3-1)$$

où $\bar{\nu}_0 = \frac{\nu_0}{c}$ est la fréquence absolue de l'onde excitatrice (en cm⁻¹),

$\bar{\nu}$ est la fréquence du pic Raman considéré (déplacement Raman, en cm⁻¹),

g_v est la dégénérescence du mode de vibration correspondant à la transition $E_i \rightarrow E_j$,

et $\left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q_v} \right)_0$ est une composante du tenseur de polarisabilité pour une transition donnée.

T, h, c et k sont respectivement la température absolue (K) de l'échantillon, la constante de Planck (J.s), la vitesse de la lumière (cm.s⁻¹) et la constante de Boltzmann (J.K⁻¹). L'intensité totale émise est obtenue en sommant toutes les intensités de chaque centre diffusant et de chaque transition active.

D'après la relation précédente, l'intensité de transition caractéristique d'une espèce chimique dépend du nombre de centres diffusants. Hendra et al.⁶² (1991) propose une expression simple, proche de la loi de Beer-Lambert, pour décrire la proportionnalité de l'intensité Raman avec la concentration en espèces diffusantes :

$$I_{\text{Raman}} = K.V.c.I_0 \quad (3-2)$$

où I_0 est l'intensité de l'onde excitatrice et c la concentration de l'échantillon.

Dans cette approche, la difficulté réside dans la détermination et le contrôle des valeurs des constantes K et V :

♦ V représente le volume de l'échantillon illuminé par la source et "vu" par la lentille collectrice. En effet, l'effet Raman étant un phénomène dispersif, les radiations sont émises dans toutes les directions de l'espace. La plupart des spectromètres usuels, illuminés à 180°, collectent la fraction des radiations contenue dans un angle solide situé entre l'échantillon et la lentille collectrice. Pour que le volume V reste constant, il est nécessaire que le positionnement de l'échantillon dans la chambre du spectromètre soit parfaitement reproductible ;

♦ K est une constante propre à chaque bande. Elle tient compte non seulement des caractéristiques du pic, mais aussi de nombreux facteurs instrumentaux liés au spectrophotomètre utilisé. En effet, tous les spectrophotomètres ont un profil de réponse complexe en fonction de la longueur d'onde collectée. Ceci est dû à la réponse du détecteur et aux propriétés optiques (en transmission et réflexion) de chaque élément constitutif de l'appareil (filtre optique, lentille collectrice, interféromètre de Michelson, etc). Ce phénomène implique que le spectre enregistré ne soit pas une description exacte de la lumière émise par un échantillon, mais une convolution de cette radiation avec le profil propre de la sensibilité instrumentale. Enfin, le dernier phénomène mettant en cause la reproductibilité des spectres est la dérive dans le temps du signal délivré par le détecteur. Les détecteurs ultra-sensibles utilisés sont refroidis à l'azote liquide. Ils sont très sensibles à la température, ce qui induit des effets non linéaires. La source excitatrice peut également présenter des fluctuations d'intensité.

Malgré l'ensemble des difficultés décrites ci-dessus, intrinsèques à la géométrie de l'instrument de mesure, différents auteurs ont développé une méthode permettant de s'affranchir de ces problèmes et rendant fiable l'analyse quantitative en spectroscopie Raman à

transformée de Fourier. Walder et Smith⁶³ (1991) précisent qu'il est possible, en contrôlant certaines conditions de traitement et d'enregistrement des spectres, d'obtenir des données reproductibles à 1% près. Les paragraphes suivants présentent la méthode développée afin d'obtenir des mesures réellement quantitatives.

3.1.3 *Relation entre l'intensité mesurée et la concentration des espèces en solution.*

La concentration C_i d'une espèce i peut être reliée à l'aire $A_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]$ d'un de ses pics caractéristiques à $\zeta \text{ cm}^{-1}$ (correspondant à la transition énergétique $E_i \rightarrow E_j$) déduite du spectre Raman, suivant la relation :

$$\frac{A_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]}{A_{\text{référence}}} = q_i[\zeta \text{ cm}^{-1}] \cdot C_i \cdot \frac{(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^4}{\bar{\nu}} \quad (3-3)$$

où $A_{\text{référence}}$ désigne l'aire du pic de référence, $q_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]$ regroupe des constantes universelles, ainsi que des termes représentatifs de la géométrie du spectromètre ou du milieu considéré.

En général, on constate une relation linéaire entre l'aire relative du pic $\frac{A_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]}{A_{\text{référence}}}$ et la concentration de l'espèce. La concentration C_i , exprimée en moles par unité de volume, de l'espèce que l'on désire doser est donc proportionnelle à l'aire d'un pic caractéristique de cette espèce i . Un étalonnage préliminaire est nécessaire pour déterminer le coefficient de proportionnalité $k_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]$ qui relie ces deux grandeurs, pour chaque espèce présente en solution.

$$\frac{A_i[\zeta \text{ cm}^{-1}]}{A_{\text{référence}}} = k_i[\zeta \text{ cm}^{-1}] \cdot C_i \quad (3-4)$$

3.1.4 *Description de l'appareillage.*

L'appareil de mesure utilisé est un spectromètre Raman à transformée de Fourier FRA 106 (Brücker). Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3-4.

Le LASER d'excitation, de type Nd³⁺ Yag, opère à une longueur d'onde située dans le proche infra-rouge (1,064 μm). Le choix de cette longueur d'onde permet de limiter les phénomènes de fluorescence. Cependant, l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation peu énergétique implique que le détecteur utilisé soit très sensible pour pouvoir collecter l'intensité diffusée. Il s'agit ici d'une diode Germanium refroidie à l'azote liquide. La source excitatrice peut délivrer une puissance maximale effective sur l'échantillon de 1W (puissance mesurée au niveau de l'échantillon par l'utilisation d'un wattmètre), suffisante pour caractériser avec précision des solutions diluées.

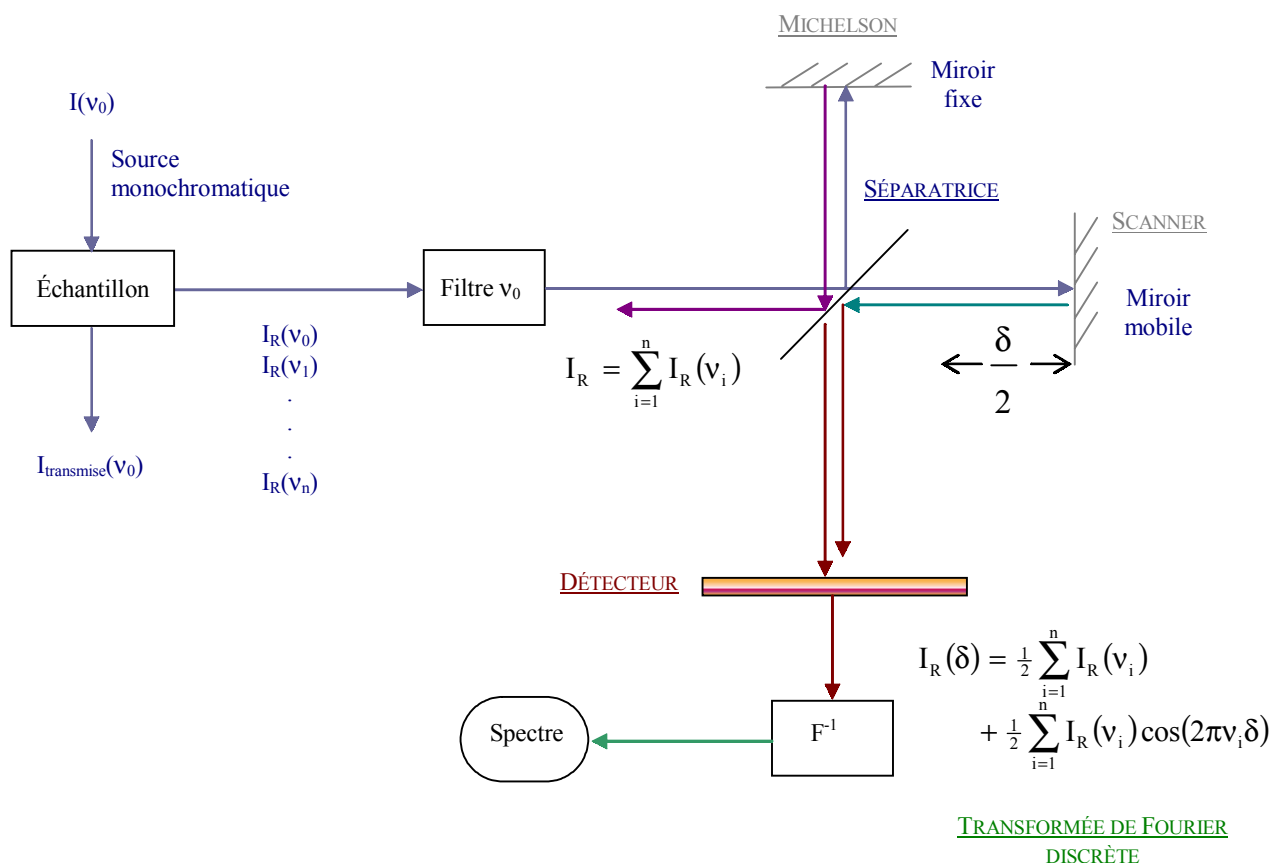


Figure 3-4 : Schéma de principe du spectroscope à effet Raman.

La solution analysée est introduite dans une cuve parallélépipédique Hellma 110 QS en Quartz de 5 mm de profondeur, fermée par un bouchon en PTFE. Cette cellule est ensuite placée dans un porte-échantillon thermostaté, répondant aux spécificités des mesures effectuées. Ce dernier est ensuite fixé dans le spectromètre afin de garantir la reproductibilité du positionnement de l'échantillon. La fiabilité et l'efficacité de ce porte-échantillon ont largement été montrées lors d'études antérieures (Passarello⁶⁴ 1996).

Un filtre permet de supprimer la raie Rayleigh du spectre. Le temps de collecte des informations est considérablement réduit parce que toutes les fréquences sont mesurées en une seule fois. Un dispositif à Transformation de Fourier permet la décorrélation des différentes fréquences du signal détecté. L'acquisition des spectres est assurée par un logiciel spécifique.

3.1.5 Exploitation d'un spectre Raman.

3.1.5.1 Correction de la réponse instrumentale.

La détermination de la concentration d'une espèce chimique nécessite la mesure de l'intensité d'un pic, correspondant à une transition énergétique caractéristique de cette espèce. Cependant l'intensité collectée dépend de la réponse optique du spectromètre utilisé. Si aucune correction n'est apportée au spectre, l'aire relative d'une bande peut varier d'un

spectromètre à l'autre pour un échantillon donné. Hendra et al.⁶² (1991) ont montré l'importance du biais $B(\bar{\nu})$ introduit sur les spectres Raman, notamment par le filtre Rayleigh. En principe, deux méthodes différentes permettent de définir cette fonction $B(\bar{\nu})$, représentative de la réponse instrumentale, en fonction de la fréquence de l'onde émise. La première méthode consiste à mesurer les caractéristiques de chaque composant optique du spectromètre et la réponse du détecteur. Cette méthode paraît néanmoins peu vraisemblable et risquerait d'introduire des erreurs expérimentales importantes. L'autre possibilité est d'enregistrer le spectre d'une source lumineuse dont on connaît exactement la distribution spectrale. Il s'agit par exemple du spectre de rayonnement d'un corps noir porté à la température T, dont le profil d'émission théorique peut être calculé à partir de la distribution de Planck par :

$$I_{\text{corps noir}}(\bar{\nu}, T) = \frac{2 \cdot 10^8 \bar{\nu}^3 h c^2}{\exp\left(\frac{100 \cdot h \cdot c \cdot \bar{\nu}}{kT}\right) - 1} \quad (3-5)$$

En divisant point par point la courbe théorique d'émission d'un corps noir par le spectre expérimental, on parvient à définir la fonction de correction $B(\bar{\nu})$.

La réponse instrumentale du spectromètre que nous employons a été évaluée lors de travaux antérieurs, en utilisant un filament de Tungstène à 3000K comme corps noir. Elle est exprimée par la fonction :

$$B(\bar{\nu}) = \frac{I_{\text{théorique}}(\bar{\nu})}{I_{\text{expérimentale}}(\bar{\nu})} = 2.246 - 1.649 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu} + 4.408 \cdot 10^{-7} \cdot \bar{\nu}^2 \quad (3-6)$$

Cette fonction est valide pour la plage spectrale s'étendant de 300 à 1050 cm⁻¹, et donne la réponse instrumentale $B(\bar{\nu})$ à 1,1% près. Tout spectre corrigé que nous allons exploiter par la suite correspond donc au produit du profil enregistré expérimentalement par la fonction $B(\bar{\nu})$. La Figure 3-5 présente les spectres mesuré et calculé de cette lampe.

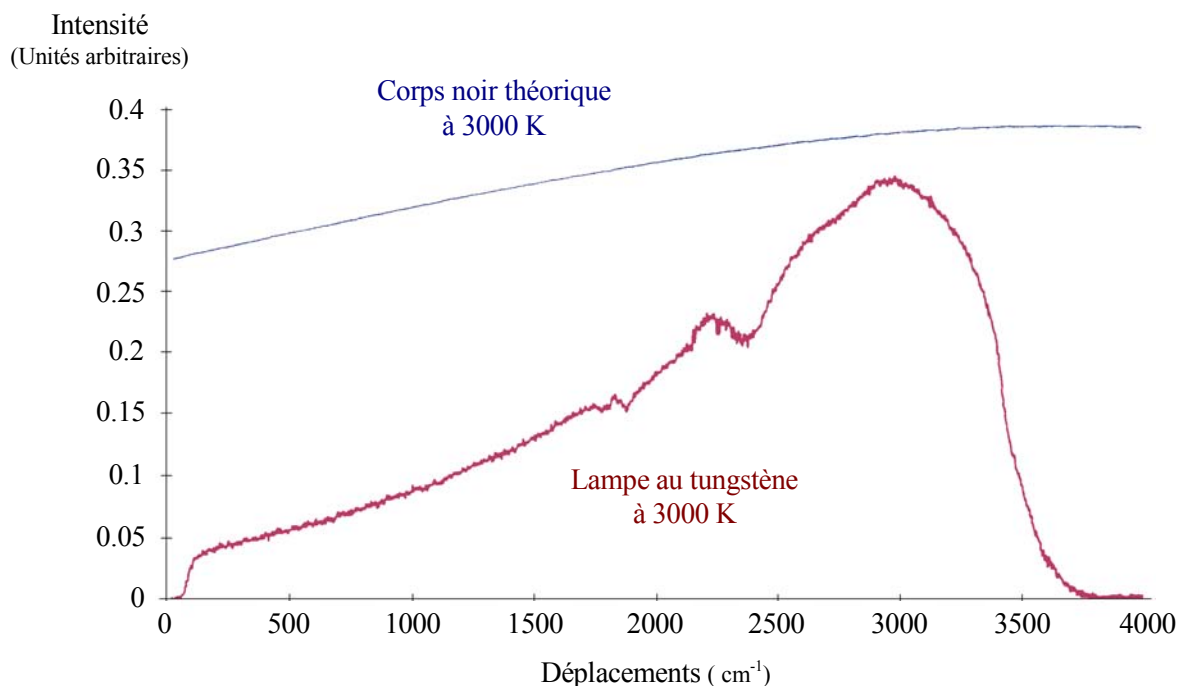


Figure 3-5 : Spectres Raman théorique et expérimental d'un corps noir à 3000K.

Par ailleurs, le signal que fournit le détecteur présente des dérives et des fluctuations plus ou moins importantes. Pour pallier à la dégradation de la reproductibilité des mesures qu'induit ce défaut instrumental, on effectue, pour chaque échantillon étudié, plusieurs mesures que l'on moyenne. En pratique, l'acquisition du signal caractéristique de la solution à étudier est obtenue en moyennant 32 spectres, afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit.

Malgré cela, la détermination d'une intensité absolue reste impossible, et pour s'affranchir des problèmes de stabilité, on utilise donc une référence externe d'intensité : les données expérimentales exploitées correspondent aux rapports des aires des pics que présentent la solution que l'on étudie sur l'aire du pic à 1050 cm^{-1} relatif aux ions nitrates d'une solution de référence de $\text{H}_2\text{O} - \text{NaNO}_3$ à $6,65\text{ mol.l}^{-1}$. Le choix de cette référence est justifié par la facilité de préparation, la stabilité au cours du temps et la non toxicité de cette solution aqueuse de nitrate de sodium. De plus le pic à 1050 cm^{-1} est intense et très bien résolu. L'enregistrement du spectre de référence est effectué avant et après celui relatif à la solution étudiée, avec un nombre de scans restreint (généralement 16 scans) pour réduire le temps d'acquisition.

3.1.5.2 Modélisation mathématique d'un spectre Raman.

Comme les bandes Raman ne sont pas de largeur nulle, l'intensité totale relative à une transition énergétique est définie par la surface intégrée du pic. Considérer l'aire d'une bande, plutôt que sa largeur à mi-hauteur au maximum d'intensité, permet, en outre, de prendre en compte les variations des caractéristiques du pic (largeur à mi-hauteur, déplacement) lorsque la concentration de l'espèce augmente ou lorsque la forme du pic est influencée par les interactions moléculaires de l'espèce avec le milieu (Schrader et al.⁶⁵ 1991). Dans le cas de pics parfaitement isolés, l'aire est calculée par une simple intégration numérique. Toutefois, lorsque le spectre présente des chevauchements de pics, une séparation mathématique des bandes s'impose, afin d'évaluer la contribution de chaque pic à l'intensité globale du spectre à un déplacement donné.

Le modèle mathématique de spectre comporte :

- ♦ une ligne de base qui représente le bruit de fond, dont les origines sont multiples. Il est lié principalement aux phénomènes de fluorescence et aux composantes de la raie Rayleigh qui ne sont pas parfaitement filtrées. Suivant la zone spectrale étudiée, la ligne de base est modélisée par une droite ou par une fonction plus complexe de type homographique ;
- ♦ un ensemble de pics dont le profil est modélisé par la fonction Lorentzo-Gaussienne suivante :

$$I(\bar{\nu}) = I_0 \frac{1}{1 + 2 \frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_p)^2}{\sigma^2}} \exp \left[- \frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_p)^2}{\sigma^2} \right] \quad (3-7)$$

où I_0 représente l'intensité maximale du pic au déplacement $\bar{\nu}_p$ et σ la largeur du pic à mi-hauteur. Ces paramètres sont ajustés par minimisation des moindres carrés des écarts entre le spectre expérimental corrigé et le modèle.

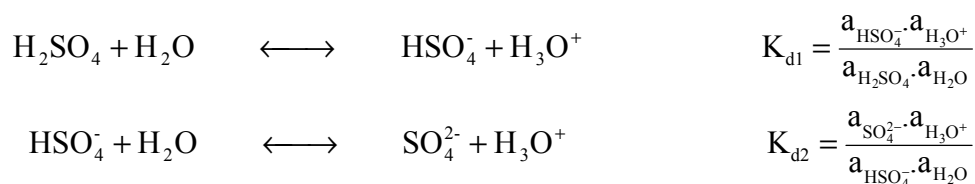
3.1.5.3 Relation Aire-Concentration.

Le plus souvent, la concentration d'une espèce i peut être déterminée à partir de chacun de ses pics caractéristiques par une simple relation de proportionnalité entre l'aire de la bande, après normalisation par l'aire de référence (solution de nitrate H₂O – NaNO₃ à 6,65 mol.l⁻¹), et la concentration. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de réponse et noté k (en l.mol⁻¹), est généralement évalué par un étalonnage classique. Dans cette étude, nous utiliserons une méthode différente, détaillée plus loin. Il est couramment admis que la valeur du coefficient de réponse dépend peu du milieu dans lequel a lieu le dosage. Cette hypothèse permet de transposer le coefficient de réponse d'un milieu à un autre. Nous verrons néanmoins que cette hypothèse est valable seulement si les interactions entre l'espèce et, d'une part, le milieu dans lequel est effectué l'étalonnage et, d'autre part, le milieu dans lequel est effectué l'analyse, sont sensiblement équivalentes.

L'appareillage dont nous disposons, ainsi que le protocole d'exploitation des spectres, ont permis de caractériser avec précision les dissociations de l'acide sulfurique par spectroscopie Raman.

3.2 Données bibliographiques décrivant le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ donne lieu à deux dissociations de constantes d'équilibre associées K_{d1} et K_{d2} , et donc aux espèces ioniques H_3O^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} . La connaissance des proportions de ces deux dernières espèces permet de déterminer la concentration de H_3O^+ par la relation $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HSO}_4^-} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}}$, et suffit alors pour décrire complètement le système.



Les solutions aqueuses d'acide sulfurique ont largement été étudiées par le passé au moyen de méthodes spectroscopiques, tant d'un point de vue qualitatif, c'est-à-dire en cherchant à identifier les réponses individuelles de chaque espèce présente en solution, que d'un point de vue quantitatif, visant à déterminer les répartitions de ces espèces et en déduire les constantes de dissociation de l'acide.

La Figure 3-6 donne, à titre d'exemple, le spectre obtenu par spectroscopie Raman d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Nous verrons que l'analyse qualitative, et de surcroît quantitative, de cette réponse spectrale est loin d'être évidente, du fait d'un nombre important de pics fortement convolués. C'est pourquoi, il nous est apparu utile d'effectuer une étude bibliographique précise sur le sujet, afin de se forger une opinion sur les descriptions du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ selon les différents auteurs, et d'évaluer le crédit que nous pourrions accorder aux données expérimentales qu'ils nous fournissent.

Nous achèverons cette partie par une analyse critique de ces études de la littérature, le Tableau 3-6 (page 110) synthétisant l'ensemble des données quantitatives que nous avons pu y recueillir, et la Figure 3-9 (page 111) témoignant de la cohérence de ces données à 25°C.

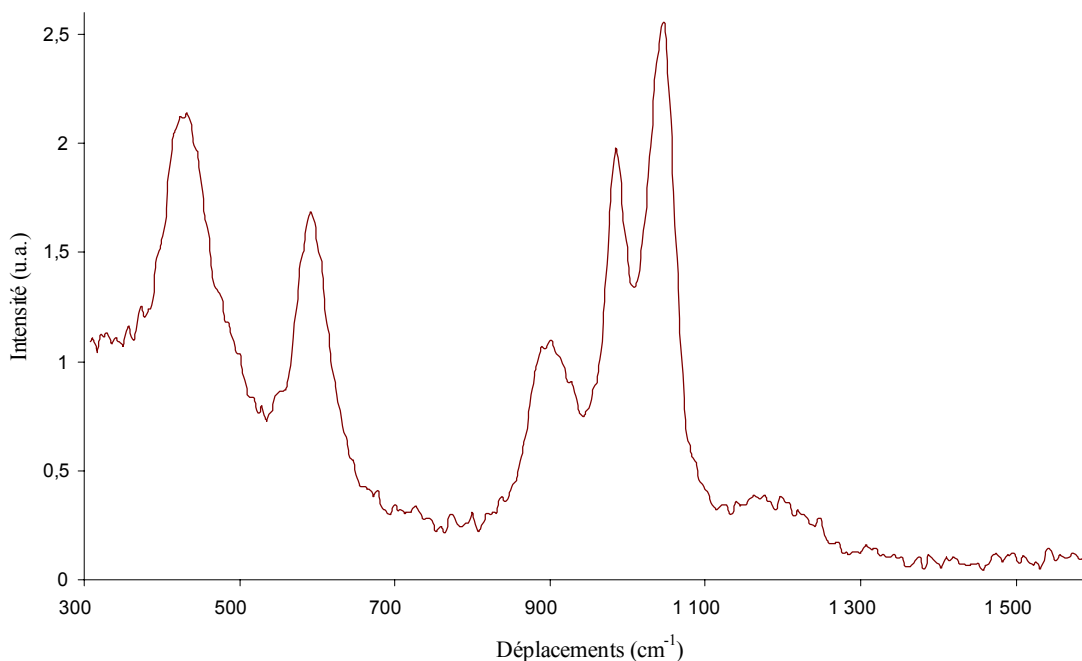


Figure 3-6 : Spectre Raman obtenu pour une solution aqueuse d'acide sulfurique (6 mol.l⁻¹).

3.2.1 Études spectroscopiques qualitatives de solutions aqueuses, en présence d'ions sulfate et hydrogensulfate.

Comme nous le verrons par la suite, les spectres Raman de solutions aqueuses d'acide sulfurique présentent de nombreux pics, le plus souvent fortement convolués, correspondant à des espèces chimiques plus ou moins bien identifiées. Afin de déterminer les pics essentiels permettant une description rigoureuse de la répartition des espèces au sein de ces systèmes, différentes équipes de recherche ont étudié des systèmes variés comportant les ions sulfate et hydrogensulfate en solution.

Dans cette optique, Turner a mené plusieurs études en spectroscopie Raman à 25°C pour déterminer la structure chimique de solutions de H_2SO_4 , NH_4HSO_4 et LiHSO_4 (Turner⁶⁶ (1972)), ainsi que la dissociation de l'ion hydrogensulfate au sein de ces systèmes (Turner⁶⁷ (1974)). Il interprète notamment l'asymétrie du pic à 1050 cm⁻¹, caractéristique de l'ion HSO_4^- , qui est visible pour toutes les solutions étudiées de concentrations inférieures à 6 mol.l⁻¹ comme résultant de l'existence de deux formes d'hydratation de cet ion en solution. Cette hypothèse le mène à considérer trois pics distincts pour déconvoluer correctement ses spectres expérimentaux (Tableau 3-1).

Pics (cm^{-1})	Espèces identifiées
981	SO_4^{2-}
1049	HSO_4^-
1030	HSO_4^- (seconde hydratation)

Tableau 3-1 : Identification des espèces selon les pics Raman observés, d'après Turner⁶⁶ (1972).

Ainsi, pour lui, le nouveau pic à 1030 cm^{-1} serait dû à une autre forme d'hydratation des ions HSO_4^- , certains d'entre eux formant une liaison avec l'atome d'oxygène de molécules d'eau, selon le schéma de la Figure 3-7.

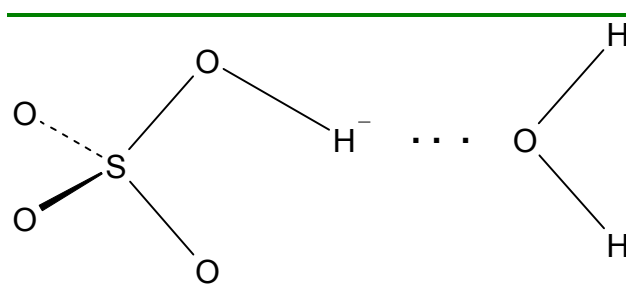


Figure 3-7 : Nouvelle forme d'hydratation de l'ion hydrogensulfate d'après Turner⁶⁶ (1972).

Turner⁶⁶ (1972) estime alors que la concentration globale en ions hydrogensulfate est simplement obtenue en additionnant ces deux types de contributions à 1030 cm^{-1} et 1049 cm^{-1} .

Par ailleurs, l'auteur met en évidence la nécessité de tenir compte de la paire d'ions $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, même s'il n'identifie pas de pic spécifique à cette espèce. En effet, en la prenant en considération, son étude Raman mène à une constante de dissociation conventionnelle de $0,0112 \text{ mol.kg}^{-1}$ (Turner⁶⁷ (1974)), conforme aux résultats que donnent les déterminations en électrochimie. Turner explique que les méthodes électrochimiques et spectrophotométriques, utilisées classiquement pour mesurer la constante de dissociation de l'ion HSO_4^- , incluent de fait une telle espèce de paire d'ions comme étant de l'hydrogensulfate non-dissocié, ce qui fausse la détermination de la constante. C'est pourquoi, une méthode par spectroscopie Raman qui ne tient pas compte de la formation de paire d'ions ne peut pas mener à la même valeur de constante de dissociation que les méthodes électrochimiques.

En admettant que les coefficients d'activité des acides et de leurs sels de lithium sont en général très similaires sur un large domaine de concentration (Harned et Owen⁶⁸ (1955)), Turner évalue la constante de formation de la paire d'ions $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ comme étant comprise entre 16 et $25 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$.

Dawson et al.⁶⁹ (1986) ont eux-aussi étudié par spectroscopie Raman des solutions aqueuses de NH_4HSO_4 , de $0,655$ à $8,61 \text{ mol.kg}^{-1}$, dans le domaine de températures de 25 à 300°C , et à une pression de 10 MPa . Ils ont évalué la variation du degré de dissociation de l'acide en fonction de la température à partir de la détermination des concentrations en sulfate et en

hydrogenosulfate, en considérant le pic à 980 cm^{-1} pour SO_4^{2-} et deux pics dans la bande $1040 - 1050\text{ cm}^{-1}$ pour HSO_4^- . Dawson et al.⁶⁹ (1986) réfutent la suggestion de Turner⁶⁶ (1972) selon laquelle les deux pics nécessaires pour décrire correctement la bande de l'hydrogenosulfate correspondraient à deux sortes d'ions HSO_4^- , différemment hydratés, en équilibre. En effet, si cela était le cas, l'un de ces deux pics devrait disparaître à haute température, où la liaison hydrogène de l'ion avec la molécule d'eau devrait être rompue, et ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement.

Rull et Sobrón⁷⁰ (1994) ont étudié par spectroscopie Raman des solutions aqueuses de sulfates de cations mono (K, Li et Na) ou divalents (Mg et Mn). Leur étude met en évidence le profil asymétrique du pic à 980 cm^{-1} pour SO_4^{2-} , toujours observé quel que soit le cation considéré. Les modifications du profil de bandes des ions sulfate reflètent les changements de l'environnement aqueux de ces ions, et pour ces auteurs la contribution la plus importante vient des interactions avec les molécules d'eau voisines. Toutefois, ces interactions présentent une grande dépendance vis-à-vis du type de cation et de la concentration, comme en témoigne l'évolution de ce profil asymétrique.

Rull et al.⁷¹ (1995) ont poursuivi cette étude pour des solutions aqueuses de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 et K_2SO_4 en fonction de la concentration à température ambiante, et à concentration fixée dans un domaine de température allant de 5 à 85°C . Ils ont notamment montré qu'en spectroscopie Raman le coefficient de réponse molaire pour SO_4^{2-} du pic à 980 cm^{-1} , quel que soit le cation considéré, est globalement indépendant de la concentration et de la température dans le domaine couvert par leurs mesures. Ce résultat est conforme à celui indiqué par Hayes et al.⁷² (1984) pour des solutions aqueuses de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et ZnSO_4 . Par ailleurs, il apparaît que l'asymétrie du pic SO_4^{2-} serait caractéristique de l'association ionique. De plus la position du pic se déplace dans la direction de l'asymétrie lorsque l'on augmente la concentration, mais la température n'affecte pas le profil de ce pic.

3.2.2 Études spectroscopiques quantitatives de solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ a donné lieu à de multiples études spectroscopiques en vue de déterminer les constantes de dissociation de l'acide sulfurique et la répartition des espèces en solution.

Les mesures présentes au sein de la littérature couvrent l'ensemble du domaine de concentration. Pour la plupart, elles ont été effectuées à 25°C , seuls Young et al.⁷³ (1959) donnent des mesures à 0°C et 50°C .

Toutes les données expérimentales s'accordent à quelques pour cents près en moyenne sur la mesure de la concentration en HSO_4^- ; la précision pour SO_4^{2-} est moindre du fait de la plus grande difficulté de mesure (voir la Figure 3-9 de la page 111). En effet, cette espèce est peu présente en solution et, dans le cas d'un dosage Raman, la mesure correspond à la séparation mathématique et à l'évaluation des aires de quatre pics qui se chevauchent : les pics à 990 cm^{-1} (SO_4^{2-}), 900 cm^{-1} (HSO_4^-), 1050 cm^{-1} (HSO_4^-) et 1200 cm^{-1} (SO_4^{2-} , HSO_4^-).

Les premières mesures publiées sont celles de Young et Blatz⁷⁴ (1949), basées sur des mesures de spectres Raman, en effectuant l'identification des espèces selon les pics à 910 cm^{-1} (H_2SO_4 moléculaire), à 1043 cm^{-1} (HSO_4^-) et à 980 cm^{-1} (SO_4^{2-}). Ces auteurs ont

déterminé les concentrations de HSO_4^- et de SO_4^{2-} à partir des mesures d'intensité des pics à 1043 cm^{-1} et 980 cm^{-1} . Puis, en soustrayant ces concentrations à la concentration stœchiométrique initiale d'acide, ils en ont déduit la concentration d' H_2SO_4 moléculaire, c'est-à-dire non dissocié. Ils ont vérifié la proportionnalité entre l'aire du pic à 910 cm^{-1} et cette concentration. Young et al.⁷³ (1959) ont complété leur analyse en étudiant la dépendance en température de la constitution des solutions aqueuses d'acide sulfurique : les fractions molaires de HSO_4^- augmentent et celles de SO_4^{2-} diminuent avec l'élévation de la température. Dans tous les cas, ils considèrent la concentration en SO_4^{2-} négligeable, lorsque la concentration apparente en acide sulfurique dépasse 15 mol.l^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,5$).

Hood et Reilly⁷⁵ (1957) ont effectué des mesures RMN pour étudier les degrés de dissociation de l'acide sulfurique en solution (α_1 et α_2). Ils notent que la concentration initiale en acide de $14,2\text{ mol.l}^{-1}$ ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,43$) constitue une frontière, avant laquelle H_2SO_4 est totalement dissocié en HSO_4^- ($\alpha_1 \approx 1$), et après laquelle il n'y a plus formation d'ions sulfate ($\alpha_2 \approx 0$). Leurs données sont en bon accord avec celles de Young et Blatz⁷⁴ (1949), parce qu'ils ont utilisé celles-ci pour calibrer leurs paramètres décrivant le déplacement chimique observé expérimentalement.

Chen et Irish^{76, 77} (1970, 1971) ont montré que, dans ce système, HSO_4^- et SO_4^{2-} peuvent exister aussi bien sous forme d'ions libres que sous forme de paires d'ions ; ils supposent l'existence de paires d'ions $\text{HSO}_4^-.\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$ sans réussir à estimer leurs concentrations propres. Par spectroscopie Raman, ils déterminent la concentration en SO_4^{2-} , à partir de l'intensité du pic à 981 cm^{-1} , par une optimisation selon un critère de moindres carrés portant sur les spectres de 58 échantillons. Ils attribuent moins d'intensité à l'ion sulfate que ne l'ont fait Young et al.⁷³ (1959), pour tenir compte de l'existence des paires d'ions $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{HSO}_4^-.\text{H}_3\text{O}^+$. En effet, ils considèrent que les pics qu'ils ont identifié en 948 cm^{-1} et 1024 cm^{-1} correspondent à ces espèces, mais ils ne sont pas parvenus à en estimer la concentration.

Ils calculent la concentration en HSO_4^- par bilan de matière :

$$c_{\text{HSO}_4^-} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Dans l'intervalle de concentration qu'ils ont étudié, ils n'ont détecté aucun pic de H_2SO_4 moléculaire. Lorsque la concentration en H_3O^+ excède $9,5\text{ mol.l}^{-1}$, le pic à 1200 cm^{-1} devient notablement plus intense, ce qu'ils relient à la vibration de H_3O^+ à 1205 cm^{-1} . Pour une concentration initiale en acide sulfurique supérieure à 8 mol.l^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} > 0,18$), l'élargissement du pic à 981 cm^{-1} entraîne, selon eux, une incertitude sur la décomposition du spectre : les points sont donc plus dispersés. Le maximum de SO_4^{2-} est observé pour $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,2$. Chen et Irish^{76, 77} (1970, 1971) notent que le second degré de dissociation α_2 , correspondant à la formation de l'ion sulfate, chute rapidement lorsque la concentration initiale en H_2SO_4 augmente, passe par un minimum, puis remonte pour atteindre lentement un maximum à une concentration apparente d'environ 4 mol.l^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,08$), et finalement décroît progressivement. La raison de cette forme de variation n'est pas claire. La différence du nombre d'hydratation du proton, dans les différentes régions de concentration, en est peut-être l'origine.

En règle générale, la composition du système H₂O–H₂SO₄ est déterminée à partir du coefficient de réponse spécifique des ions sulfate (comme dans l'étude de Chen et Irish^{76, 77} (1970, 1971)) déduit des spectres Raman de solutions aqueuses de sulfate et correspondant au coefficient de proportionnalité entre la concentration des ions sulfate dans ces solutions et l'intensité de leur pic caractéristique. Chen et Irish^{76, 77} ont montré que les fréquences de déplacement des pics varient en fonction de la concentration de la solution étudiée, mais sont essentiellement indépendantes du cation considéré. Cependant, rien ne dit que ces coefficients propres aux anions sont indépendants du choix du cation, ce qui pourrait être à l'origine d'une erreur non négligeable lors de la détermination de la composition des solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Zarakhani et al.⁷⁸ (1971) s'affranchissent de ce problème en déterminant la composition d'équilibre, sans utiliser le spectre des sels correspondants. Ils considèrent alors six pics qu'ils attribuent aux différentes espèces, comme reportés au Tableau 3-2.

Pics (cm ⁻¹)	Espèces identifiées
1040	HSO ₄ ⁻
980	SO ₄ ²⁻
910	H ₂ SO ₄ .H ₂ O
895	HSO ₄ ⁻ .H ₃ O ⁺
560 et 420	H ₂ SO ₄ , HSO ₄ ⁻ et SO ₄ ²⁻

Tableau 3-2 : Identification des espèces selon les pics Raman observés, d'après Zarakhani et al.⁷⁸ (1971).

Pour déterminer les coefficients de réponse spectroscopiques, ils considèrent qu'à fortes concentrations en acide ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \geq 0,78$), la variation de l'intensité I_{1040} est proportionnelle à la concentration en eau, puisque la concentration en eau est le facteur limitant de la dissociation de H₂SO₄ lorsque l'acide sulfurique est largement en excès, soit :

$$k_{1040}^{\text{HSO}_4^-} = \frac{I_{1040}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = 12,0$$

De même, pour les solutions fortement diluées, H₂SO₄ est complètement ionisé en HSO₄⁻ et SO₄²⁻, d'où $c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - c_{\text{HSO}_4^-}$ et pour $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,03$:

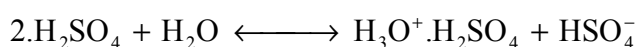
$$k_{980}^{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{I_{980}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} = 24,0$$

Au delà de $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,35$, le pic à 980 cm⁻¹ n'est pas observé, ce qui correspond à l'absence d'ions SO₄²⁻. De même, en dessous de $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,46$, il n'y a pas d'acide sulfurique non dissocié, puisque aucun pic spécifique à cette espèce n'est présent dans cette zone. Les auteurs ont déduit de ces considérations les concentrations en H₂SO₄, HSO₄⁻ et SO₄²⁻. Dans le domaine $0,03 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,78$, la somme des concentrations de ces espèces est inférieure à la concentration apparente en acide sulfurique : les compositions déterminées ne respectent pas le bilan de matière, et la différence ainsi observée est maximale à la composition équimolaire

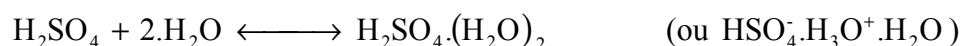
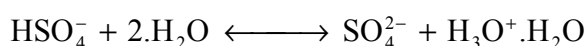
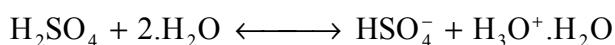
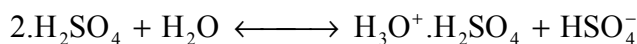
eau-acide. Ils attribuent donc cette différence à une autre espèce, l'hydrate H₂SO₄.H₂O, que l'on peut aussi considérer comme étant la paire d'ions HSO₄⁻.H₃O⁺, caractérisée par les vibrations du pic à 910 cm⁻¹. Soit c_h la concentration de cet hydrate, on a alors la relation :

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + c_{\text{HSO}_4^-} + c_{\text{SO}_4^{2-}} + c_h$$

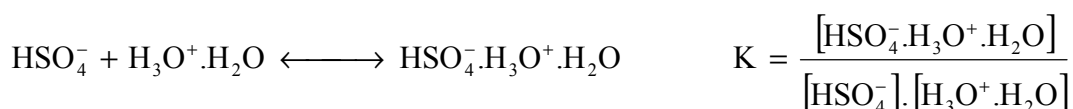
Zarakhani a, depuis, complété son analyse par l'étude du comportement de la composition en fonction de la température (à 15, 35 et 45°C), pour les solutions fortement concentrées ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \geq 0,78$, Zarakhani⁷⁹ (1978)), mais aussi sur l'ensemble du domaine de concentration (Zarakhani et al.^{80, 81} (1979)). À forte concentration, il considère comme espèces l'acide moléculaire H₂SO₄ non-dissocié, l'ion HSO₄⁻ et le proton solvaté par l'acide H₃O⁺.H₂SO₄ (H₅SO₅⁺) postulé pour la première fois par Young et Walrafen⁸² en 1961 et produit selon la relation :



Sur l'ensemble du domaine de concentration, à 15°C et 35°C, Zarakhani et al.^{80, 81} ont déterminé la composition de la solution H₂O-H₂SO₄ en postulant l'existence de quatre équilibres :



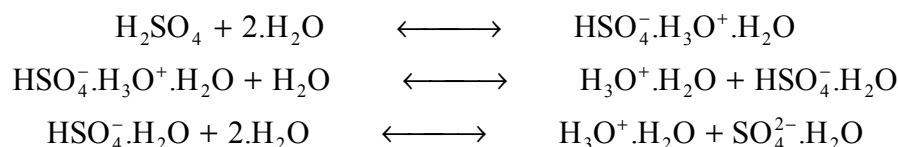
Ils donnent la concentration de ces espèces à 15°C et 35°C à 10-20% près, et estiment la constante d'un cinquième équilibre, correspondant à la formation d'une paire d'ions HSO₄⁻.H₃O⁺, dans le domaine où l'hydrate H₃O⁺.H₂O est détecté ($0,04 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,42$) :



$$K(15^\circ\text{C}) = 4,5 \pm 0,8.10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \text{ et } K(35^\circ\text{C}) = 2,7 \pm 0,7.10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}$$

Cox, Haldna et al.⁸³ (1981) ont appliqué l'analyse du facteur principal aux spectres Raman de 26 mélanges H₂O-H₂SO₄, couvrant l'ensemble du domaine de concentration en acide sulfurique ($0,0087 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,9723$). Cette méthode analytique consiste à considérer que le spectre d'une solution est une combinaison linéaire d'un ensemble de spectres individuels, que l'on peut isoler pour chaque espèce présente en solution. Plus généralement, l'analyse des facteurs est un outils mathématique permettant la résolution de problèmes multidimensionnels. En pratique, cette analyse facilite grandement l'identification des pics des différentes espèces : les résultats indiquent que les ions SO₄²⁻ et les ions libres HSO₄⁻ ne coexistent pas avec les molécules de H₂SO₄ non dissociées en solution, et deux molécules d'eau plutôt qu'une sont nécessaires lors de la première ionisation de H₂SO₄. Ils n'observent pas de pic correspondant à H₃O⁺.H₂SO₄ (ou H₅SO₅⁺) comme le postulent Young et Walrafen⁸² (1961) et Zarakhani⁷⁹ (1978) pour la région concentrée en acide. Ils précisent que G.E. Walrafen a abandonné l'espèce H₅SO₅⁺ en 1964, au profit de l'hypothèse d'une forte interaction entre H₃O⁺ et HSO₄⁻, ce qui est cohérent avec leur étude. Leur

conclusion est qu'il faut considérer trois équilibres, deux réactions de dissociation d'acide et un processus d'association de paires d'ions :



Seulement deux de ces réactions sont importantes à une composition d'acide donnée. La première dissociation de H₂SO₄ en HSO₄⁻ est complète avant que la dissociation de HSO₄⁻ en SO₄²⁻ ne commence, il n'y a donc aucune solution d'acide qui contienne les trois espèces H₂SO₄, HSO₄⁻ et SO₄²⁻. Il n'y a assez d'eau pour solvater SO₄²⁻ et HSO₄⁻ libres que lorsqu'il y a plus de deux moles d'eau pour une d'acide dans les mélanges H₂O : H₂SO₄. Par conséquent, on observe les espèces SO₄²⁻-libre, HSO₄⁻-libre, H₃O⁺-libre et HSO₄⁻-paire aux faibles concentrations en acide, et les espèces HSO₄⁻-paire et H₂SO₄ aux fortes concentrations. À $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \approx 0,35$, les concentrations en SO₄²⁻-libre, H₂SO₄ et HSO₄⁻-libre sont à leur minimum, et celle en HSO₄⁻-paire est à son maximum. En deçà de cette composition les concentrations en SO₄²⁻-libre et HSO₄⁻-libre augmentent, tandis qu'au delà la concentration en H₂SO₄ augmente et celle en HSO₄⁻-paire diminue.

L'analyse du facteur principal, aussi appelée analyse du facteur abstrait, a permis à Cox et al.⁸³ (1981) l'étude des spectres Raman de solutions aqueuses d'H₂SO₄ sur tout le domaine de concentration. Les techniques d'analyse des facteurs évoluant, cette méthode s'est avérée particulièrement utile en spectroscopie analytique faisant intervenir des mélanges d'espèces chimiques indéterminées qui coexistent au sein d'équilibres chimiques. Ainsi, Malinowski et al.⁸⁴ (1984) ont appliqué ces techniques pour analyser 16 mélanges H₂O - H₂SO₄ couvrant tout le domaine de concentration à 25°C. L'analyse des facteurs révèle que les spectres Raman des solutions aqueuses d'acide sulfurique résultent de la somme de 3 spectres de composés distincts, dont les longueurs d'onde principales et les espèces correspondantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Pics (cm ⁻¹)	Espèces identifiées
982,5	H ₂ SO ₄ moléculaire
1024	SO ₄ ²⁻ -libre et HSO ₄ ⁻ -libre
1146	HSO ₄ ⁻ -paire (HSO ₄ ⁻ .H ₃ O ⁺)

Tableau 3-3 : Identification des espèces selon les pics Raman observés, d'après Malinowski et al.⁸⁴ (1984).

Depuis son postulat par Irish et Chen⁷⁶ (1970), la présence de paires d'ions en solution est expérimentalement révélée pour la première fois dans cette étude. Cela confirme les hypothèses avancées par Cox et al.⁸³ (1981) selon lesquelles 5 espèces existent en solution pour le système H₂O – H₂SO₄ : des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ libres, des paires d'ions d'HSO₄⁻ et SO₄²⁻ (probablement), et des molécules d'H₂SO₄. Mais l'analyse numérique des spectres ne

permet de différencier que les espèces libres d'une part, les paires d'ions d'autre part, et de les isoler de l'acide moléculaire. Malinowski et al.⁸⁴ (1984) précisent que l'analyse des facteurs ne distingue pas les sulfates des hydrogensulfates, et voient $\text{HSO}_4^{-\text{libre}}$ et $\text{SO}_4^{2-\text{libre}}$ comme une espèce, et $\text{HSO}_4^{-\text{paire}}$ et $\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$ comme une autre espèce. La raison qu'ils avancent est que les deux structures en équilibre ne diffèrent entre-elles que par la position d'une liaison hydrogène, ce qui rend cet équilibre assez insensible à la composition du milieu. La Figure 3-8 illustre ce qu'il en est pour les paires d'ions.

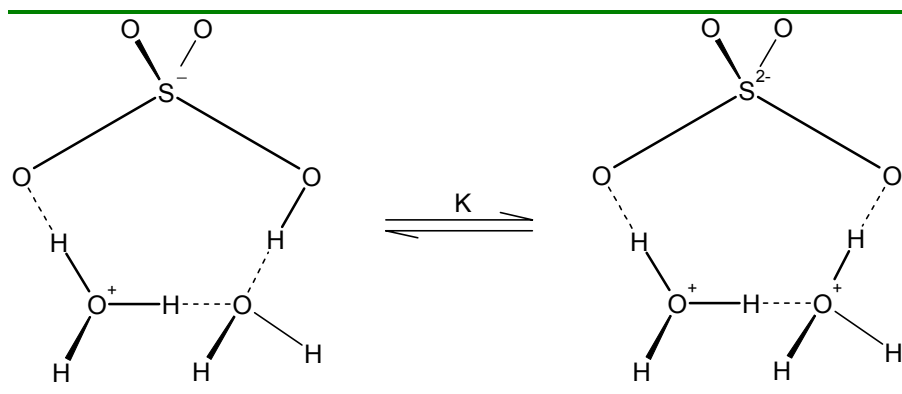


Figure 3-8 : Équilibre entre les paires d'ions sulfate et hydrogensulfate selon Malinowski et al.⁸⁴ (1984).

Forts de ce résultat analytique, Haldna et al.⁸⁵ (1987) concluent que le spectre Raman que Chen et Irish^{76, 77} (1970, 1971) ont étudié correspond à la superposition de trois spectres différents pouvant être reliés aux espèces ($\text{SO}_4^{2-\text{libre}} + \text{HSO}_4^{-\text{libre}}$), ($\text{SO}_4^{2-\text{paire}} + \text{HSO}_4^{-\text{paire}}$) et (H_2SO_4). La dernière espèce est l'acide sulfurique non-dissocié que l'on peut détecter dans les solutions concentrées de H_2SO_4 . Pour une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire c_T , on a donc :

$$c_T = c_{\text{SO}_4^{2-\text{libre}}} + c_{\text{SO}_4^{2-\text{paire}}} + c_{\text{HSO}_4^{-\text{libre}}} + c_{\text{HSO}_4^{-\text{paire}}} + c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Ils considèrent principalement six pics qu'ils attribuent à ces différentes espèces (voir le Tableau 3-8).

Pics (cm^{-1})	Espèces identifiées
987	$\text{SO}_4^{2-\text{libre}}$
1055	$\text{HSO}_4^{-\text{libre}}$
935	$\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$ ($\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$)
1037	$\text{HSO}_4^{-\text{paire}}$ ($\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$)
563	H_2SO_4
1147	H_2SO_4

Tableau 3-4 : Identification des espèces selon les pics Raman observés, d'après Haldna et al.⁸⁵ (1987).

Comme les aires des pics sont fortement corrélées, il est difficile de différencier les espèces SO₄²⁻ libre et SO₄²⁻ paire. Ils utilisent donc les données de concentrations ($c_{\text{SO}_4^{2-}}$) publiées, d'une part par Chen et Irish⁷⁷ (1971) et d'autre part par Librovič et Maïorov⁸⁶ (1977), pour déterminer la répartition en solution des espèces SO₄²⁻ libre, SO₄²⁻ paire, HSO₄⁻ libre, HSO₄⁻ paire et H₂SO₄ en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique.

Les données de Passarello⁶⁴ (1996) ont été obtenues à partir des spectres Raman de solutions de H₂O – H₂SO₄.

Jusqu'à 30% d'acide en moles ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} < 0,3$), seules les espèces H₂O, HSO₄⁻ et SO₄²⁻ sont présentes en solution : l'espèce moléculaire n'est pas présente en solution, l'acide s'est totalement dissocié. L'aire du pic caractéristique à 990 cm⁻¹ permet la détermination de la concentration en SO₄²⁻. Par le bilan de matière sur l'acide sulfurique complètement dissocié, il est possible de déduire la concentration en HSO₄⁻ :

$$c_{\text{HSO}_4^-} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Pour des solutions aqueuses concentrées en acide sulfurique, où $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} > 0,3$, les espèces présentes en solution sont H₂SO₄, H₂O, H₃O⁺, HSO₄⁻ et SO₄²⁻.

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - c_{\text{HSO}_4^-} - c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

A forte concentration, où $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} > 0,5$, l'espèce SO₄²⁻ est absente de ces milieux. Le pic Raman à 1050 cm⁻¹ donne la concentration en HSO₄⁻ et l'on déduit, par bilan de matière, la concentration en acide sulfurique non-dissocié :

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - c_{\text{HSO}_4^-}$$

Walrafen et al.⁸⁷ (2000) ont effectué des mesures complémentaires de densité, de conductivité et de viscosité pour préciser leur étude par spectroscopie Raman des solutions concentrées d'acide sulfurique. Ils considèrent la méthode de déconvolution empirique, qu'ils avaient employée dans Young et Walrafen⁸² (1961), très inadéquate de nos jours, d'autant plus pour ce type de système présentant de nombreux recouvrements de bandes spectrales. C'est pourquoi ils ont effectué cette réévaluation de la région concentrée en acide, par une méthode moderne de spectroscopie Raman et un traitement informatique de déconvolution des spectres plus fiable. En outre, des considérations structurales, justifiées par leur nouvelles mesures de propriétés physiques des solutions concentrées d'acide sulfurique, les ont conduit à réinterpréter la vibration à 1050 cm⁻¹, qu'ils attribuent maintenant à la paire d'ions HSO₄⁻.H₂SO₄ plutôt que H₃O⁺.H₂SO₄. Ils identifient aussi le pic en 1030 cm⁻¹ à la paire d'ions HSO₄⁻.H₃O⁺. Cependant, ces auteurs ne donnent pas d'évaluation quantitative de ces deux espèces de façon individuelle, parce que, selon eux, la déconvolution de ces deux pics est bien trop sensible et le rapport signal sur bruit des mesures par spectroscopie Raman bien trop important, pour qu'une étude quantitative de ce type ait un sens. Ils donnent donc les concentrations totales en ion hydrogènesulfate et en acide sulfurique moléculaire dans le domaine concentré en acide sulfurique ($0,45 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 1$).

Pour étudier la caractéristique vibrationnelle des solutions d'acide sulfurique, la spectroscopie Raman est préférée à celle en infrarouge (IR), parce que la forte absorbance de l'eau et le haut degré de corrosion des solutions d'acide sulfurique rendent cette méthode difficile à utiliser.

Cependant, Max et al.⁸⁸ (2000) ont effectué le titrage des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 0,5 mol.l⁻¹ par spectroscopie infrarouge (IR), en utilisant la technique de la réflexion totale atténuée (ATR). Ils ont montré que lorsqu'un sel binaire est dissout dans une solution aqueuse, le spectre ATR est modifié de façon proportionnelle à la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Ainsi le spectre ATR change et reflète directement les modifications de l'eau, dues à ses fortes interactions avec les ions. Une analyse quantitative est alors possible en utilisant directement les spectres ATR des solutions. Ainsi, après soustraction du spectre de l'eau, le spectre des espèces ioniques des solutions d'acide sulfurique dans le domaine de pH 0-14 a été séparé par l'analyse des facteurs (AF) et révèle trois espèces sulfate distinctes : HSO₄⁻, SO₄²⁻ et HSO₄⁻.HCl, complexe obtenu par l'ajout de HCl pour les mesures comprises entre pH 0 et 0,47. Cette étude a permis d'effectuer une évaluation directe des rapports de coefficients d'activité, soit $\Gamma_2 = \frac{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} = 5,5 \pm 0,5$ pour une concentration apparente de 0,5 mol.l⁻¹ d'acide sulfurique.

Ménichelli et al.⁸⁹ (2000) ont complété cette étude en effectuant le titrage par spectroscopie infrarouge, en ATR, de solutions aqueuses d'acide sulfurique pour des pH variant de 0 à 14 (par ajout de HCl ou de NaOH) dans la gamme de concentrations de 1,89 à 0,01 mol.l⁻¹. Pour chaque concentration, l'analyse par facteurs (AF) donne le spectre des espèces ioniques pures et les facteurs multiplicatifs (FM) dont on tire la distribution des espèces en fonction du pH.

Les spectres permettent d'isoler trois espèces individuelles : HSO₄⁻, SO₄²⁻ et la paire d'ions HSO₄⁻.H₃O⁺. Les vibrations identifiées sont précisées dans le Tableau 3-5.

Pics (cm ⁻¹)	Espèces identifiées
978 1098	SO ₄ ²⁻ libre
889 1050 1150 1192	HSO ₄ ⁻ libre
1044 1170	HSO ₄ ⁻ paire (HSO ₄ ⁻ .H ₃ O ⁺)

Tableau 3-5 : Identification des espèces selon les pics infrarouge observés, d'après Ménichelli et al.⁸⁹ (2000).

La distribution des espèces déterminées par spectroscopie leur permet de donner, aux différentes concentrations, les valeurs des coefficients d'activité $\Gamma_2 = \frac{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$ à 10% près, et le coefficient moyen d'activité $\gamma_{\pm} = \frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\Gamma_2}$ à 25% près. Ce dernier, malgré l'imprécision due à l'incertitude sur la mesure du pH, est en bon accord avec les mesures obtenues par les méthodes électrochimiques.

3.2.3 *Analyse critique des études spectroscopiques décrivant le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.*

L'examen des diverses études expérimentales de la littérature met en évidence la difficulté de définir des critères objectifs permettant de caractériser sans équivoque les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Il apparaît en effet que chaque auteur, selon la démarche qu'il adopte, aboutit à une description particulière des espèces en solution.

Les premières études correspondent à la description la plus simple possible des solutions, où co-existent, selon la concentration considérée, les espèces H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- et H_2SO_4 .

Le plus souvent, l'analyse quantitative des mesures expérimentales découle alors de la considération du bilan de matière sur la quantité totale de sulfate en solution.

Des auteurs ont été plus loin en identifiant des réponses spectrales spécifiques à des paires d'ions, sans pour autant parvenir à une détermination quantitative de ces espèces.

Évidemment, l'évolution des méthodes d'analyse a permis d'accéder à des déterminations de plus en plus précises. Ainsi, la progression des techniques de mesures spectrales et des traitements numériques, notamment par l'application des analyses du facteur principal à la spectroscopie analytique, a conduit à l'identification de pics caractéristiques d'espèces telles que les paires d'ions $\text{HSO}_4^-.\text{H}_3\text{O}^+$ et $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$. Cependant, l'accroissement du nombre de pics considérés, chacun caractéristique d'une espèce, rend l'analyse quantitative des spectres de plus en plus complexe, et la répartition des espèces qui en découle est toujours sujette à caution.

L'analyse critique de ces études spectroscopiques antérieures des solutions aqueuses d'acide sulfurique nous conduit à penser qu'il est raisonnable de considérer en solution :

- ◆ la présence certaine des espèces ioniques $\text{SO}_4^{2-\text{libre}}$ et $\text{HSO}_4^{-\text{libre}}$, voire de H_2SO_4 moléculaire non dissocié à forte concentration en acide ;
- ◆ la présence probable de la paire d'ions $\text{HSO}_4^-.\text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{HSO}_4^{-\text{paire}}$) ;
- ◆ la présence possible, mais non confirmée, de la paire d'ions $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$).

Le Tableau 3-6 synthétise l'ensemble de ces études spectroscopiques fournissant des données quantitatives pour le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, et précise le domaine de concentration et de température qu'elles couvrent.

La Figure 3-9 montre la cohérence de ces données de répartition d'espèces, issues des mesures spectroscopiques à 25°C. Les données des auteurs ont dû être harmonisées, afin qu'il soit possible de les représenter sur une figure unique. Par exemple, lorsque l'analyse quantitative des mesures expérimentales a conduit à des concentrations de paires d'ions, les données ont été ré-exploitées en considérant les quantités totales en sulfate et hydrogensulfate.

<i>Auteurs</i>	<i>Méthode</i>	<i>Concentration (mol.l⁻¹)</i>	<i>Domaine de température</i>	<i>Nombre de données</i>
Young et Blatz ⁷⁴ (1949)	Raman	$3,00 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 16,90$	25°C	7
Hood et Reilly ⁷⁵ (1957)	RMN ¹ H	$0,27 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,50$	25°C	19
Young et al. ⁷³ (1959)	Raman	$0,05 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,11$	0°C	9
			25°C	16
			50°C	10
Chen et Irish ⁷⁷ (1971)	Raman	$0,26 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 14,20$	25°C	18
Zarakhani et al. ⁷⁸ (1971)	Raman	$0,21 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,66$	25°C	55
Haldna et al. ⁸⁵ (1987)	Raman	$0,48 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,05$	25°C	25 (Chen ⁷⁷) 25 (Librovich ⁸⁶)
Passarello ⁶⁴ (1996)	Raman	$0,52 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,34$	25°C	24
Walrafen et al. ⁸⁷ (2000)	Raman	$14,55 \leq C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 18,87$	25°C	16

Tableau 3-6 : Données spectroscopiques décrivant le système H₂O - H₂SO₄.

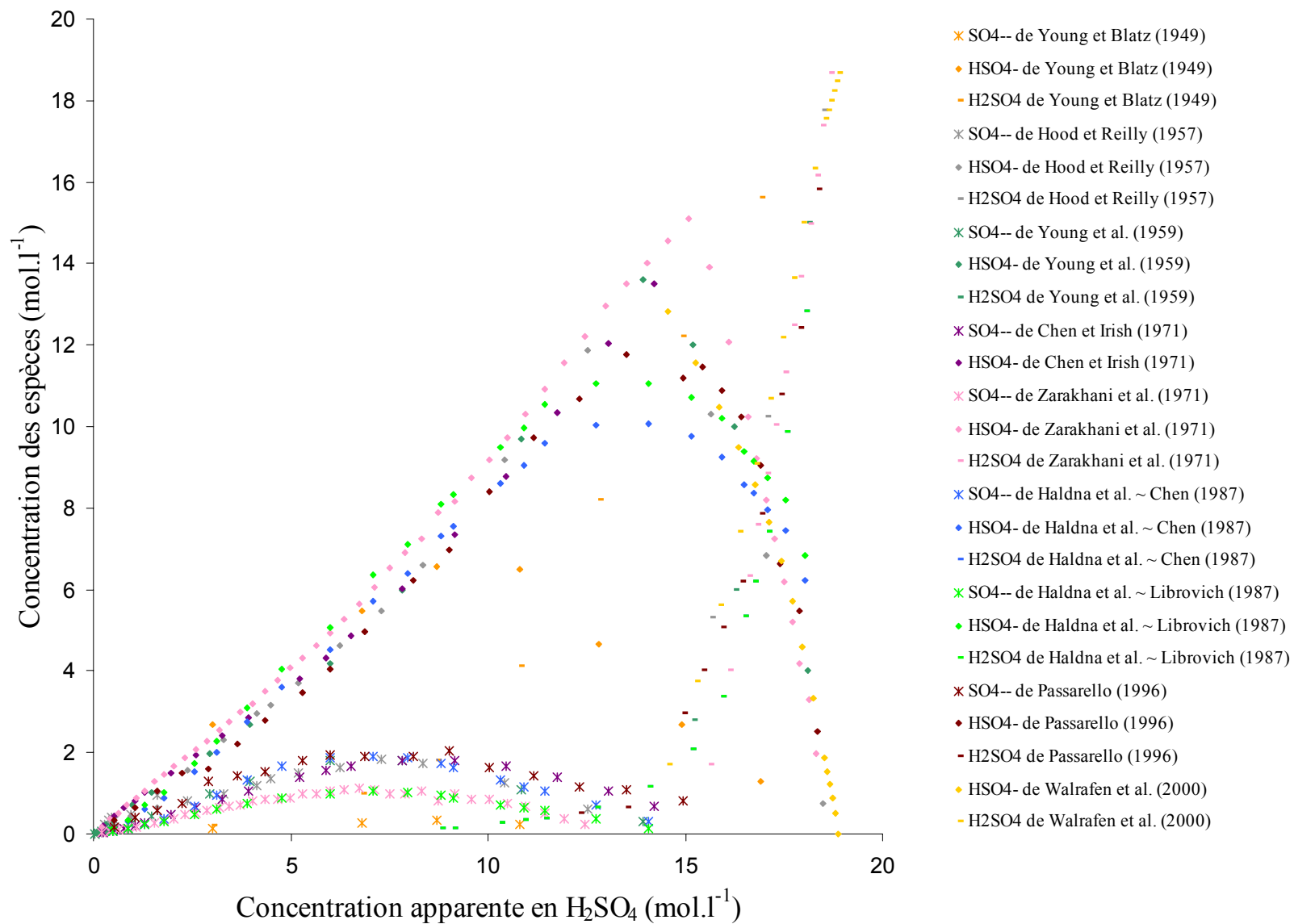
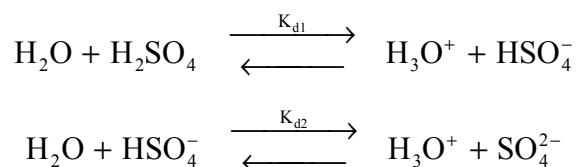


Figure 3-9 : Cohérence des données spectroscopiques à 25°C.

3.3 Étude spectroscopique du système H₂O - H₂SO₄.

3.3.1 Étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 25°C.

On considère une solution aqueuse d'acide sulfurique. Deux équilibres interviennent :



En solution, et selon les concentrations initiales d'acide sulfurique, 5 espèces différentes coexistent, mais la connaissance des concentrations de 3 de celles-ci suffit à la complète détermination du système. Dans le procédé industriel de précipitation de TiO₂, la concentration en acide sulfurique est de l'ordre de 3 mol.l⁻¹. Nous étudierons donc des solutions d'acide dans la gamme de 0 à 10 mol.l⁻¹. Dans ce domaine de concentrations, l'acide sulfurique n'existe plus sous forme moléculaire, et la spectroscopie Raman va nous permettre de déterminer la composition du système, en nous donnant accès aux concentrations à l'équilibre des espèces ioniques HSO₄⁻ et SO₄²⁻.

3.3.1.1 *Allure des spectres obtenus – choix de la zone spectrale d'étude.*

La Figure 3-10 présente le spectre d'une solution d'acide sulfurique à 6 mol.l⁻¹. On y retrouve les pics classiquement mis en évidence dans la littérature. Nous étudierons ce spectre dans la zone allant de 950 cm⁻¹ à 1200 cm⁻¹, pour trois raisons :

- ♦ ce massif contient les informations nécessaires à la détermination des SO₄²⁻ et HSO₄⁻ ;
- ♦ en présence de titane, un nouveau pic apparaît au sein de ce massif ;
- ♦ lorsqu'on ajoute du titane à la solution, on observe aux plus faibles déplacements l'apparition d'une absorbance quasi continue, analogue à ce que l'on constate dans le cas de phénomènes de fluorescence, rendant particulièrement difficile l'étude d'un domaine spectral plus étendu (voir Figure 3-20, page 125).

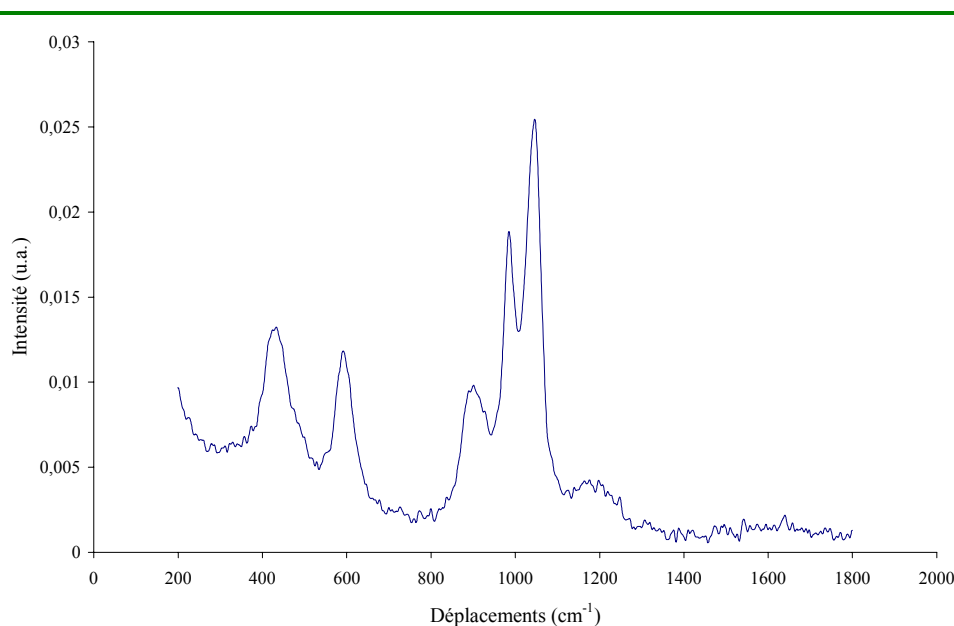


Figure 3-10 : Spectre Raman obtenu pour une solution aqueuse d'acide sulfurique à 6 mol.l^{-1} .

Dans la zone étudiée, un pic à 985 cm^{-1} caractéristique de l'espèce SO_4^{2-} , ainsi qu'un pic à 1050 cm^{-1} caractéristique de HSO_4^- , sont clairement identifiables. Un pic est également localisé à 1037 cm^{-1} . Ce pic est associé à une autre forme de HSO_4^- : paire d'ion $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ selon certains auteurs (Haldna et al.⁸⁵ (1987), Walrafen et al.⁸⁷ (2000), Ménichelli et al.⁸⁹ (2000)), ou seconde forme hydratée de HSO_4^- selon Turner⁶⁶ (1972). Nous ne pouvons pas trancher entre ces deux hypothèses. Quoiqu'il en soit, nous considérons que la concentration en HSO_4^- est la somme de deux contributions, relatives aux pics à 1037 cm^{-1} et à 1050 cm^{-1} .

La Figure 3-11 illustre la séparation, assez complexe, des différents pics menée selon les hypothèses adoptées.

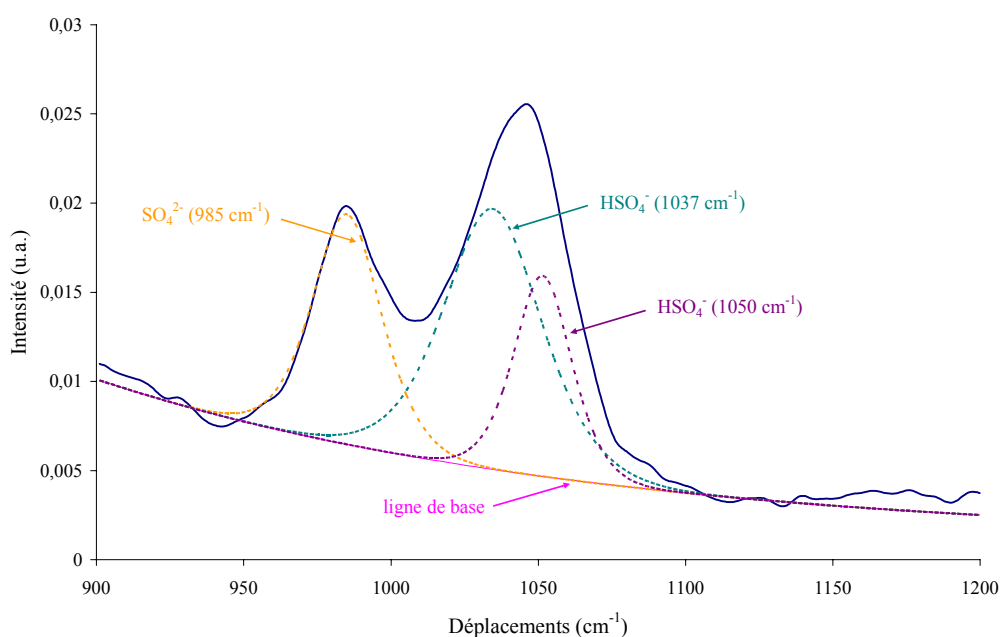


Figure 3-11 : Exemple de déconvolution des pics caractéristiques des espèces sulfate et hydrogensulfate.

Pour chaque solution étudiée, nous avons donc déconvolué le spectre et calculé les aires correspondant à chaque pic. Les aires sont normalisées par l'aire de référence (solution de nitrate $\text{H}_2\text{O} - \text{NaNO}_3$ à $6,65 \text{ mol.l}^{-1}$).

Sur la Figure 3-12, nous avons représenté l'évolution des différentes aires des pics considérés en fonction de la concentration apparente en H_2SO_4 .

Les aires des deux pics attribués à HSO_4^- n'évoluent pas de façon similaire, ce qui prouve bien que chacun de ces pics est la signature d'une espèce différente.

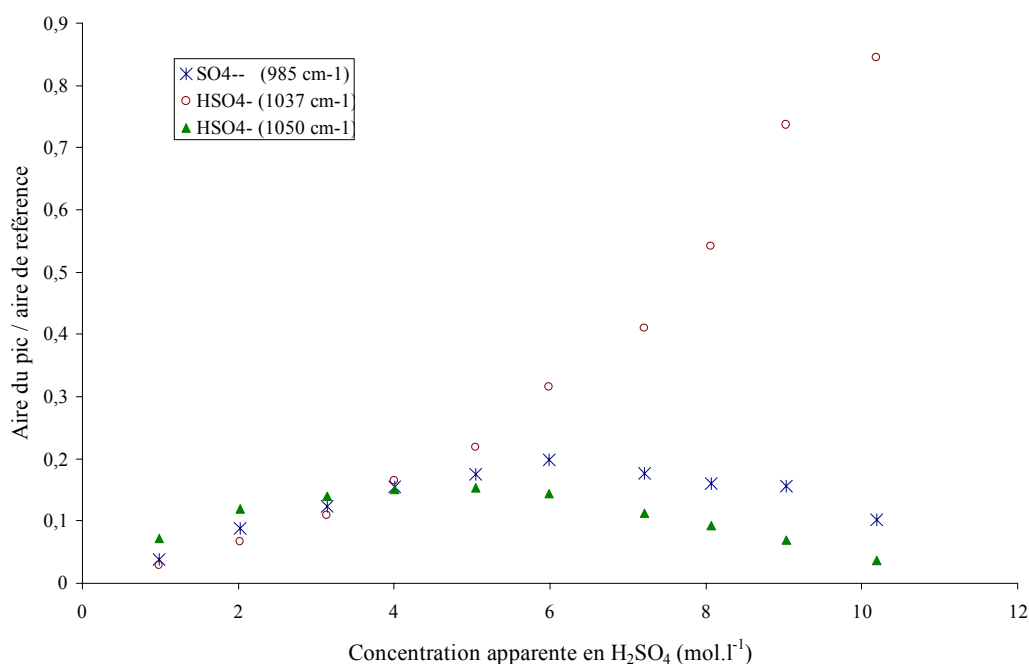


Figure 3-12 : Aires des pics déconvolués en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique.

3.3.1.2 Détermination des coefficients de réponse.

Afin de pouvoir quantifier chaque espèce, il faut déterminer son coefficient de réponse, c'est-à-dire la corrélation entre l'intensité spectrale mesurée par spectroscopie Raman et la concentration réelle de l'espèce en solution. On suppose que ces corrélations sont valables quel que soit le milieu considéré.

Habituellement, le coefficient de réponse de SO_4^{2-} s'obtient en effectuant un étalonnage avec un sel du type $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ très soluble dans l'eau jusqu'à 40% en masse, qui se dissocie entièrement en NH_4^+ et SO_4^{2-} . La réponse Raman de ce sel est présentée sur la Figure 3-13.

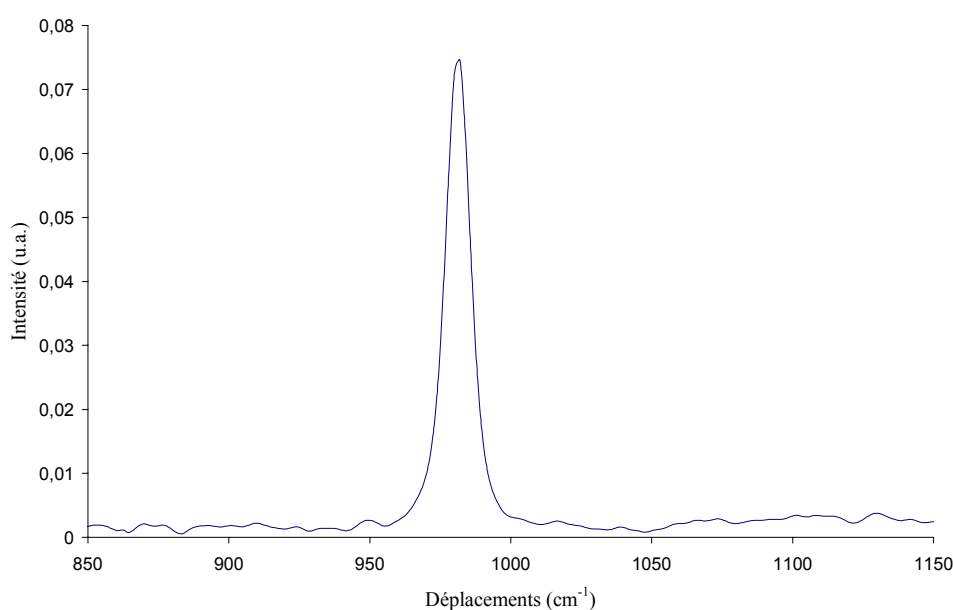


Figure 3-13 : Spectre Raman d'une solution aqueuse de sulfate d'ammonium à 40% en masse.

La ligne de base que l'on utiliserait pour traiter ce spectre serait quasi linéaire, et elle serait donc très différente de celle utilisée pour le traitement des spectres d'acide sulfurique dans le domaine de 950 à 1200 cm⁻¹. Les aires du pic caractéristique de SO₄²⁻ ne sont donc pas transposables, et le coefficient de réponse de cet ion, déterminé à partir du sel, se révèle inexploitable.

Nous avons donc mis en œuvre une méthode différente, semblable à celle adoptée par Zarakhani et al.⁷⁸ (1971), permettant d'obtenir simultanément l'ensemble des coefficients de réponse des différentes espèces constituant le système. Notre démarche est ainsi basée sur la conservation de la matière. Le bilan matière sur l'acide sulfurique apparent permet d'écrire :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]^{\text{apparente}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] \quad (3-8)$$

Les concentrations des deux espèces ioniques étant reliées aux aires A_v (des pics aux déplacements v cm⁻¹) par les relations suivantes :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{Aire}_{985}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{985}} \quad (3-9)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{\text{Aire}_{1037}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{1037}} + \frac{\text{Aire}_{1050}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{1050}} \quad (3-10)$$

L'optimisation des relations de conservation de la matière écrites pour les dix solutions étudiées a permis la détermination des coefficients de réponse k_v . Ceux-ci sont reportés dans le Tableau 3-7.

Espèce	Coefficient de réponse (en l.mol ⁻¹)		
	k_{985}	k_{1037}	k_{1050}
SO ₄ ²⁻	0,120		
HSO ₄ ⁻		0,095	0,134

Tableau 3-7 : Coefficients de réponse obtenus pour les différents pics considérés dans notre étude.

3.3.1.3 Répartition des espèces ioniques en solution à 25°C.

À partir des aires des pics fournis par la spectroscopie Raman et des coefficients de réponse des différentes espèces ioniques déterminés par optimisation des bilans de matière, il est possible de tracer la répartition de ces espèces en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique. La Figure 3-14 représente cette répartition obtenue à partir de nos mesures à 25°C.

Sur cette figure, nos mesures sont confrontées aux répartitions proposées par Haldna et al.⁸⁵ (1987) qui ont réestimé les concentrations des espèces SO_4^{2-} et HSO_4^- libres ou en paires d'ions avec H_3O^+ , d'après les mesures expérimentales de Chen et Irish⁷⁷ (1971) et de Librovič et Maiorov⁸⁶ (1977). En comparant ces données, il apparaît que nos mesures sont globalement cohérentes avec celles de Haldna et al.⁸⁵ pour ce qui est des quantités totales de SO_4^{2-} et HSO_4^- présentes en solution. Par contre, il semblerait que l'on sous-estime la concentration en HSO_4^- de paire (donnée par le pic en 1037 cm^{-1}) pour toutes les concentrations apparentes en acide sulfurique inférieures à 9 mol.l^{-1} , et que l'on sur-estime celle en HSO_4^- libres pour $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 6\text{ mol.l}^{-1}$.

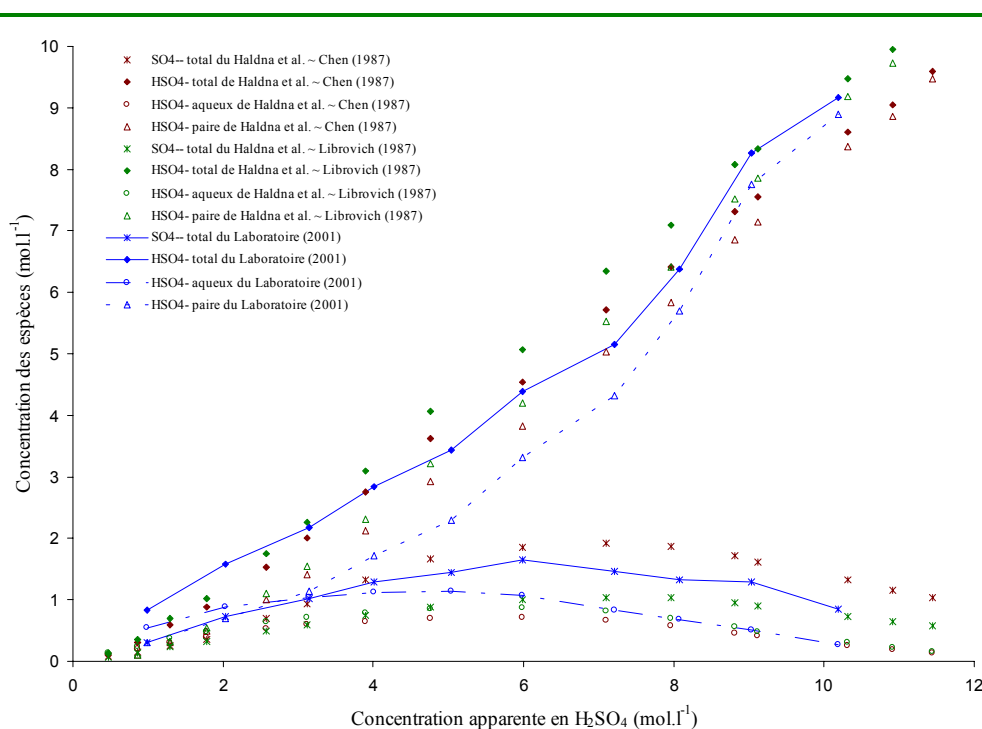


Figure 3-14 : Répartition des espèces en solution d'acide sulfurique obtenue par spectroscopie Raman à 25°C.

Rappelons que la déconvolution des pics individuels en 1037 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} des deux espèces distinctes d'hydrogenosulfate est loin d'être évidente et unique. Il n'est donc pas étonnant que les concentrations en SO_4^{2-} et HSO_4^- totales soient mieux déterminées que celles individuelles. Par conséquent, nous considérerons que seules les concentrations globales en SO_4^{2-} et HSO_4^- sont réellement exploitables. La Figure 3-15 rend compte de la cohérence de nos mesures avec celles de l'ensemble des déterminations présentes au sein de la littérature.

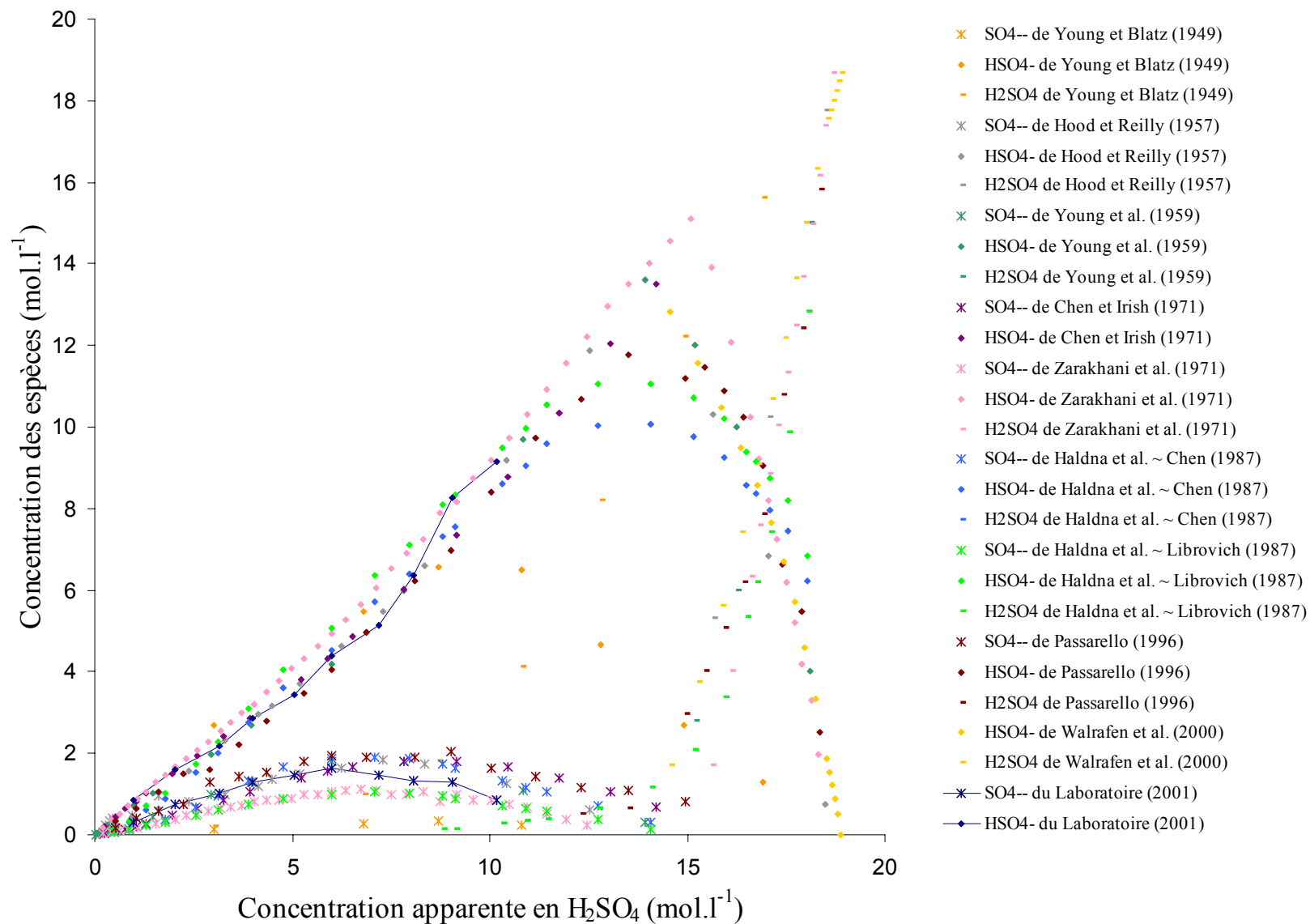


Figure 3-15 : Cohérence de la répartition des espèces en solution d'acide sulfurique obtenue à 25°C.

3.3.2 Étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique en température.

Comme nous l'avons précisé dans la partie bibliographique concernant la composition des solutions aqueuses d'acide sulfurique par spectroscopie Raman, la plupart des études antérieures ont été menées uniquement à 25°C, et seuls Young et al.⁷³ (1959) ont réalisé des mesures à 0, 25 et 50°C. Par ailleurs, connaître la répartition des espèces selon la température nous serait utile, dans la mesure où nous allons considérer par la suite des solutions aux alentours de 100°C, afin d'étudier la précipitation du dioxyde de titane par thermo-hydrolyse de solution de sulfate de titanyle en milieu sulfurique.

Dans cette optique, nous avons donc mesuré la réponse spectrale des dix solutions aqueuses d'acide sulfurique, couvrant le domaine de concentrations de 0 à 10 mol.l⁻¹, pour des températures de 25, 50 et 75°C.

Comme précédemment, et en considérant les coefficients de réponse déjà déterminés à 25°C (voir le Tableau 3-7), les concentrations des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- sont données par les relations :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{Aire}_{985}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{985}} \quad (3-9)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{\text{Aire}_{1037}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{1037}} + \frac{\text{Aire}_{1050}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{1050}} \quad (3-10)$$

La Figure 3-16 représente l'évolution de ces concentrations en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique et de la température. À titre de comparaison, les données de Young et al.⁷³ (1959) y sont aussi reportées.

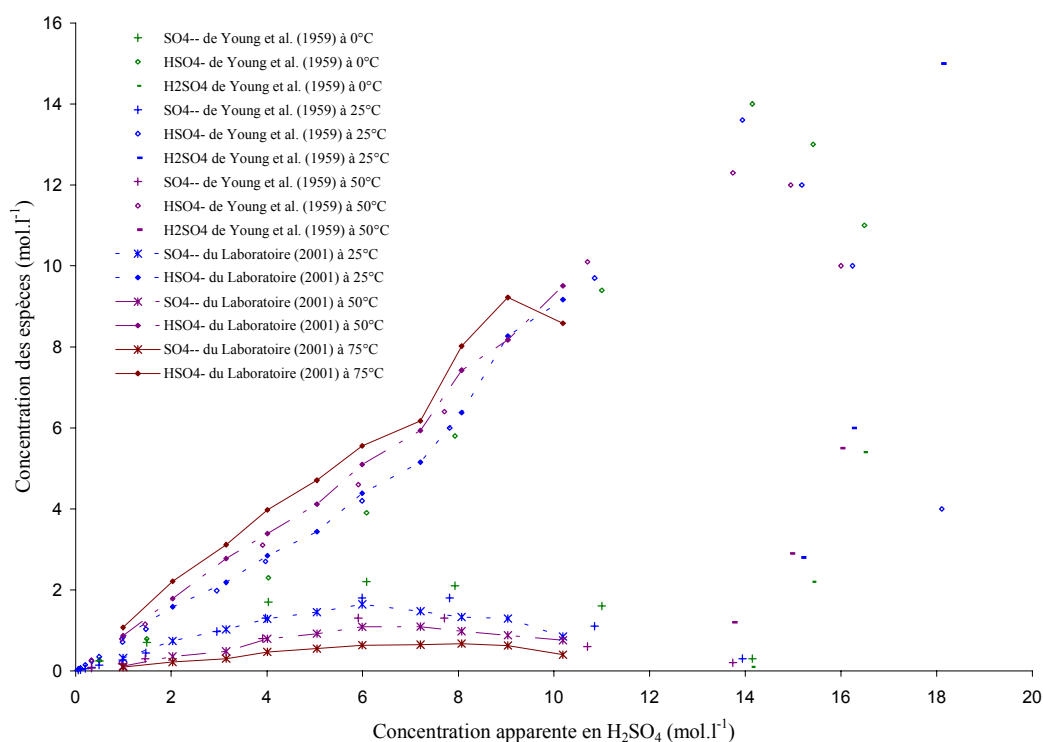


Figure 3-16 : Répartitions des espèces en solution d'acide sulfurique obtenues en fonction de la température.

Nos mesures spectroscopiques en températures paraissent cohérentes entre-elles et avec les données de Young et al.⁷³ (1959), et cela sur un large domaine de concentration. Cependant, il faut remarquer qu'il est étonnant que les concentrations obtenues pour SO₄²⁻ semblent être mieux définies que celles de HSO₄⁻, alors qu'en règle générale, l'inverse est observé, du fait de la plus grande amplitude du massif de l'hydrogenosulfate par rapport à celui du sulfate. La difficulté à déconvoluer les deux pics pour HSO₄⁻ peut expliquer la moindre précision finalement obtenue pour cette espèce ionique. Par ailleurs, si l'on regarde l'écart relatif moyen sur le bilan de matière, c'est pour la série de données à 50°C qu'il est le plus faible (2,49%), et il est plus important pour les autres températures (5,94% pour les données à 25°C, et 9,75% pour celles à 75°C).

3.3.3 *Remarques critiques concernant la méthode employée.*

La méthode de déconvolution adoptée pour cette première étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique est complexe et hasardeuse. Évidemment, considérer deux pics distincts en 1037 et 1050 cm⁻¹ semble a priori préférable, pour représenter avec précision le massif observé sur les spectres dans la zone 1040 à 1050 cm⁻¹, parce que lorsque ce massif présente une dissymétrie, ce n'est qu'à l'aide de deux pics qu'il devient possible d'en rendre compte. À l'origine, cette observation a orienté notre choix sur cette méthode.

Cependant, la séparation de ces deux pics correspondant aux deux espèces distinctes de l'ion hydrogenosulfate s'est avérée être particulièrement ardue en raison de leur forte convolution. À certaines concentrations apparentes en sulfate total, la présence de ces deux pics ne paraît même pas évidente au vu des spectres expérimentaux.

Malgré tout, nous sommes parvenus à déterminer la répartition des espèces SO₄²⁻ et HSO₄⁻, et cette dernière est cohérente avec celles que nous avons recueillies au sein de la littérature. Par contre, on peut s'interroger sur le crédit à accorder à la répartition entre les deux espèces hydrogenosulfate obtenue, tant la déconvolution de ces deux pics est sujette à caution.

Il est particulièrement dommage de ne pas avoir pu consacrer plus de temps à la méthode d'exploitation des spectres bruts. En effet, si la déconvolution des pics peut donner des informations suffisantes dans bon nombre de systèmes simples, dans notre cas la limite de cette méthode a été atteinte, et il aurait pu être intéressant de profiter d'informations complémentaires : outre celle de l'amplitude du signal recueilli lors de l'acquisition du spectre Raman, l'étude de la phase de ce signal doit pouvoir apporter des informations supplémentaires, susceptibles de permettre une meilleure identification des réponses individuelles des espèces ioniques présentes en solution. De même, l'application de méthodes analytiques, telles que l'analyse des facteurs, sur les nombreux spectres qui ont été enregistrés au cours de notre étude, donnerait accès à beaucoup plus d'informations exploitables. C'est une voie qui devrait être envisagée pour rendre la méthode de détermination des répartitions d'espèces par spectroscopie Raman réellement quantitative.

Par ailleurs, l'utilisation d'outils de bureautique, tels que le tableur Excel de Microsoft, s'est révélée être un frein au traitement des spectres, dans la mesure où ils ne sont pas adaptés à la lourdeur numérique qu'impose la déconvolution d'un nombre important de pics, impliquant l'optimisation d'un trop grand nombre de paramètres. Faute de temps, le développement d'un logiciel spécifique, écrit en FORTRAN et basé sur une méthode d'optimisation de type Simplexe, n'a pas pu être mené à son terme. C'est pourtant une mise en œuvre qui permettrait

le traitement des spectres sur tout le domaine spectral, en imposant par exemple des contraintes de résultats, tels qu'une auto-cohérence d'évolution des pics (en position et en amplitude) en fonction des concentrations apparentes des espèces chimiques en solution.

Dans un second temps, et afin de porter un regard critique sur cette première étude menée en considérant trois pics distincts dans un domaine de déplacements restreint, nous avons repris l'ensemble des spectres en les déconvoluant plus globalement : nous avons alors considéré seulement deux pics propres aux espèces SO_4^{2-} et HSO_4^- totales, mais dans un ensemble de six pics, couvrant la totalité du domaine spectral exploitable, c'est-à-dire de 300 à 1400 cm^{-1} .

Le paragraphe suivant rend compte de cette seconde méthode.

3.3.4 *Étude complémentaire des solutions aqueuses d'acide sulfurique en température.*

La démarche employée pour l'exploitation des mesures spectroscopiques est identique à celle présentée précédemment. Les spectres sont déconvolués, et l'optimisation du bilan de matière, à partir des aires des différents pics, permet la détermination des coefficients de réponse de chacune des espèces ioniques présentes en solution.

Les modifications concernent uniquement la méthode de déconvolution des spectres. À présent, nous exploitons l'ensemble du domaine spectral (300 à 1400 cm^{-1}) en prenant en compte six pics distincts. La Figure 3-17 représente la déconvolution obtenue pour une solution aqueuse d'acide sulfurique (6 mol.l^{-1}) à 25°C.

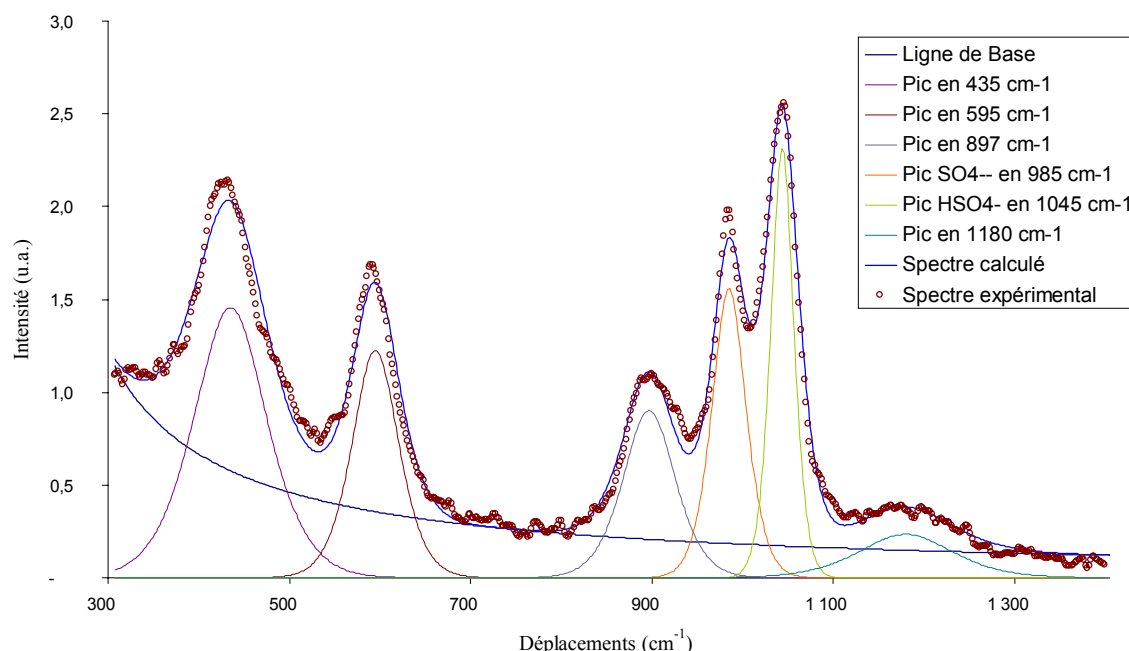


Figure 3-17 : Déconvolution du spectre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (6 mol.l^{-1}) à 25°C.

Le Tableau 3-8 indique les six pics qui se sont révélés être nécessaires pour déconvoluer correctement les spectres. Vue la complexité de la déconvolution, nous avons préféré utiliser

le logiciel Matlab de MathWorks, bien mieux adapté à ce type de traitements numériques que ne peut l'être un simple tableur.

Pics (cm ⁻¹)	Espèces identifiées
435	(HSO ₄ ⁻ et SO ₄ ²⁻) ^a
595	(HSO ₄ ⁻ et SO ₄ ²⁻) ^b
897	(HSO ₄ ⁻) ^c
985	SO ₄ ²⁻ ^d
1045	HSO ₄ ⁻ ^e
1180	(HSO ₄ ⁻ et SO ₄ ²⁻) ^f

Tableau 3-8 : Identification des espèces correspondant aux pics nécessaires à la déconvolution des spectres.

Dans cette approche, nous avons considéré qu'un seul pic en 1045 cm⁻¹ pour représenter le massif en 1040–1050 cm⁻¹. Ce pic rend donc compte de l'ion HSO₄⁻ sous toutes ses formes, libre ou en paire d'ions. Comme précédemment, le pic en 985 cm⁻¹ est attribué à SO₄²⁻ sous toutes ses formes.

La considération de ces deux seuls pics suffirait à parfaitement définir la composition chimique en solution. Nous avons pourtant considéré quatre autres pics, afin de déconvoluer convenablement le spectre sur tout le domaine spectral. Bien qu'ils pourraient l'être, ces pics supplémentaires ne seront pas exploités d'un point de vue quantitatif, mais servent à assurer une cohérence de la méthode d'analyse, en permettant le choix d'une ligne de base correcte pour l'ensemble des spectres avec ou sans titane, et quelles que soient les concentrations apparentes.

Pour simplifier la détermination des pics déconvolués, nous avons fixé les positions des quatre pics en 435 cm⁻¹, 595 cm⁻¹, 897 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹. Les pics caractéristiques des ions sulfate et hydrogensulfate sont de positions variables selon la concentration en acide sulfurique apparent. Leurs positions moyennes sont respectivement en 985 cm⁻¹ et 1045 cm⁻¹. En fait, pour une concentration apparente en H₂SO₄ variant de 0,59 mol.l⁻¹ à 10,19 mol.l⁻¹, le pic SO₄²⁻ se déplace de 982 cm⁻¹ à 986 cm⁻¹, et celui correspondant à HSO₄⁻ évolue de 1049 cm⁻¹ à 1039 cm⁻¹.

Le Tableau 3-9 donne les coefficients de réponse des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ déterminés par optimisation des relations de conservation de la matière à partir des aires de ces deux pics, obtenues après déconvolution de l'ensemble des spectres expérimentaux, et cette fois-ci pour toutes les températures. Si l'on applique ces coefficients sur les différentes séries de données

^a En 420 cm⁻¹ selon Zarakhani et al.⁷⁸ (1971), 430 cm⁻¹ selon Passarello⁶⁴ (1996).

^b En 560 cm⁻¹ selon Zarakhani et al.⁷⁸ (1971), 590-600 cm⁻¹ selon Passarello⁶⁴ (1996).

^c En 900 cm⁻¹ selon Young et al.⁷³ (1959), 895 cm⁻¹ selon Zarakhani et al.⁷⁸ (1971), 890-9100 cm⁻¹ selon Passarello⁶⁴ (1996), 889 cm⁻¹ selon Ménichelli et al.⁸⁹ (2000).

^d En 990 cm⁻¹ selon Young et al.⁷³ (1959), 980 cm⁻¹ selon Passarello⁶⁴ (1996), 981 cm⁻¹ selon Turner⁶⁶ (1972) et Chen et Irish⁷⁷ (1971), 987 cm⁻¹ selon Haldna et al.⁸⁵ (1987), 978 cm⁻¹ selon Ménichelli et al.⁸⁹ (2000).

^e En 1050 cm⁻¹ selon Young et al.⁷³ (1959), Passarello⁶⁴ (1996), Ménichelli et al.⁸⁹ (2000) et Walrafen et al.⁸⁷ (2000), 1049 cm⁻¹ selon Turner⁶⁶ (1972), 1040 cm⁻¹ selon Zarakhani et al.⁷⁸ (1971), 1037-1055 cm⁻¹ selon Haldna et al.⁸⁵ (1987).

^f En 1200 cm⁻¹ selon Young et al.⁷³ (1959), 1170-1192 cm⁻¹ selon Ménichelli et al.⁸⁹ (2000).

en température, l'écart relatif moyen sur le bilan de matière est de 6,41% à 25°C, 13,73% à 50°C, et 10,86% à 75°C.

Globalement, l'écart est d'autant plus important que la concentration apparente en acide est faible, ce qui témoigne de la difficulté de déconvoluer les spectres à faible concentration.

Espèce	Coefficient de réponse (en l.mol^{-1})	
	k_{985}	k_{1045}
SO_4^{2-}	0,274	
HSO_4^-		0,136

Tableau 3-9 : Coefficients de réponse obtenus pour les différents pics considérés dans notre étude.

La Figure 3-18 représente la répartition des espèces ioniques finalement obtenue. Cette répartition, évaluée plus simplement, est globalement semblable à celle précédemment déterminée. Remarquons à ce sujet que ces deux déterminations sont cohérentes entre-elles, alors que le nouveau coefficient de réponse k_{985} de SO_4^{2-} est très différent du précédent (Tableau 3-7, page 115) : cela confirme le fait qu'il n'est pas convenable d'appliquer directement les coefficients de réponse déterminés par d'autres auteurs, ou par l'étude de la réponse individuelle de cette espèce à partir de solutions aqueuses de sulfate. Bien évidemment, la raison en est que le coefficient de réponse est fortement dépendant du choix de la ligne de base.

Par la suite, et tant que nous n'aurons pas amené d'éléments complémentaires pour donner un sens à la considération de deux pics d'hydrogenosulfate, on préférera cette nouvelle méthode plus globale qui paraît, de fait, plus satisfaisante. Ce choix s'imposera de surcroît lors de l'étude des solutions aqueuses d'acide sulfurique en présence de titane, où la déconvolution des spectres en sera d'autant plus complexe.

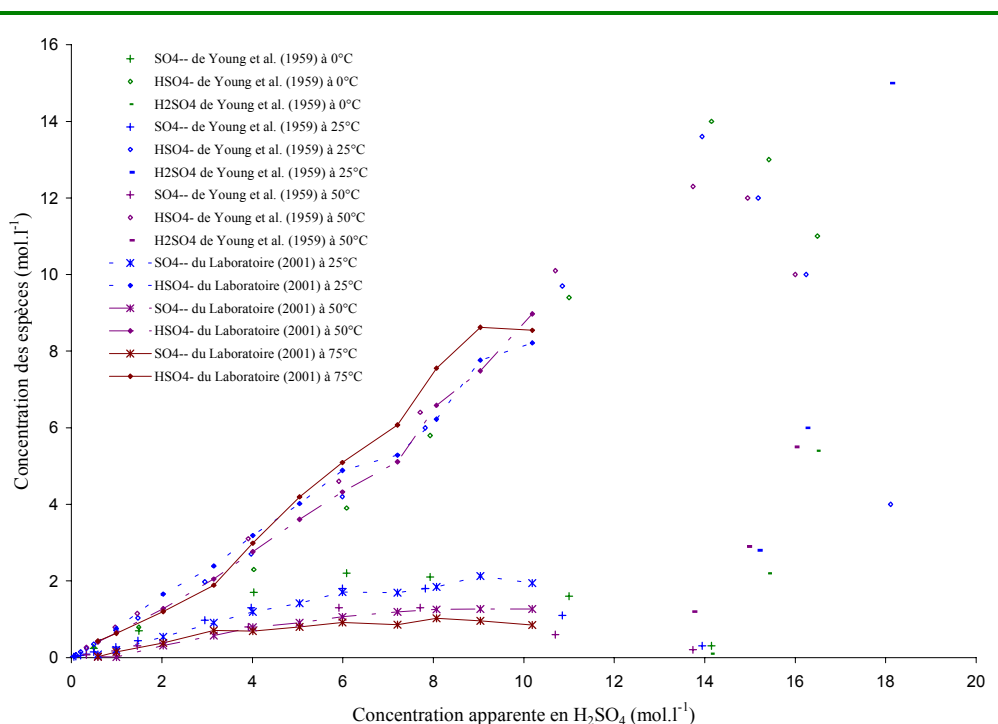


Figure 3-18 : Répartitions des espèces en solution d'acide sulfurique obtenues en fonction de la température.

3.4 Étude spectroscopique du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$.

Des essais préliminaires de spectroscopie Raman, effectués sur diverses solutions contenant des espèces de titane, ont mis en évidence l'absence de pics caractéristiques pouvant permettre la quantification directe des différentes espèces de titane présentes en solution, sous forme de complexes ou non. Par contre, si l'on ne peut pas déduire des spectres les concentrations des différentes espèces de titane, ni même connaître les complexes réellement présents en solution, il est possible de quantifier l'impact de la présence de ces complexes sur la répartition des espèces sulfuriques. En effet, la présence de titane en solution modifie notablement les pics caractéristiques des espèces ioniques SO_4^{2-} et HSO_4^- .

Nous avons donc effectué des mesures en spectroscopie Raman pour des solutions aqueuses thermostatées d'acide sulfurique de concentration apparente en H_2SO_4 variable, avec ou sans introduction de sulfate de titanyte en solution.

3.4.1 Étude des solutions $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ à 25°C .

3.4.1.1 *Présentation générale de l'étude.*

Comme nous l'avons vu précédemment, la zone spectrale la mieux adaptée à une étude quantitative de la répartition des espèces ioniques en solution couvre au moins le domaine de 950 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} . En effet, les pics du sulfate en 985 cm^{-1} et de l'hydrogenosulfate en 1045 cm^{-1} sont les seuls nécessaires à la détermination de cette répartition.

En présence de titane, les spectres Raman sont profondément modifiés, notamment à cause de la forte tendance à fluorescer qu'ont les ions métalliques tels que le titane. Cette fluorescence est à l'origine de la très forte augmentation de la ligne de base, principalement aux faibles déplacements. Cependant, il est possible d'identifier l'apparition de trois nouveaux pics lors de la présence de titane en solution, notamment un, particulièrement bien défini et situé entre les pics des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- . Qualitativement, si l'on soustrait le spectre obtenu pour une solution de concentration apparente donnée en acide sulfurique, à celui à présent enregistré pour une solution de même concentration apparente en sulfate, mais comportant en plus une quantité connue de titane, il apparaît clairement un nouveau pic situé à environ 1013 cm^{-1} , comme la Figure 3-19 en témoigne. Des essais préliminaires, montrant l'évolution de ce pic en fonction de la variation des concentrations apparentes en acide sulfurique et en titane, ont motivé cette étude.

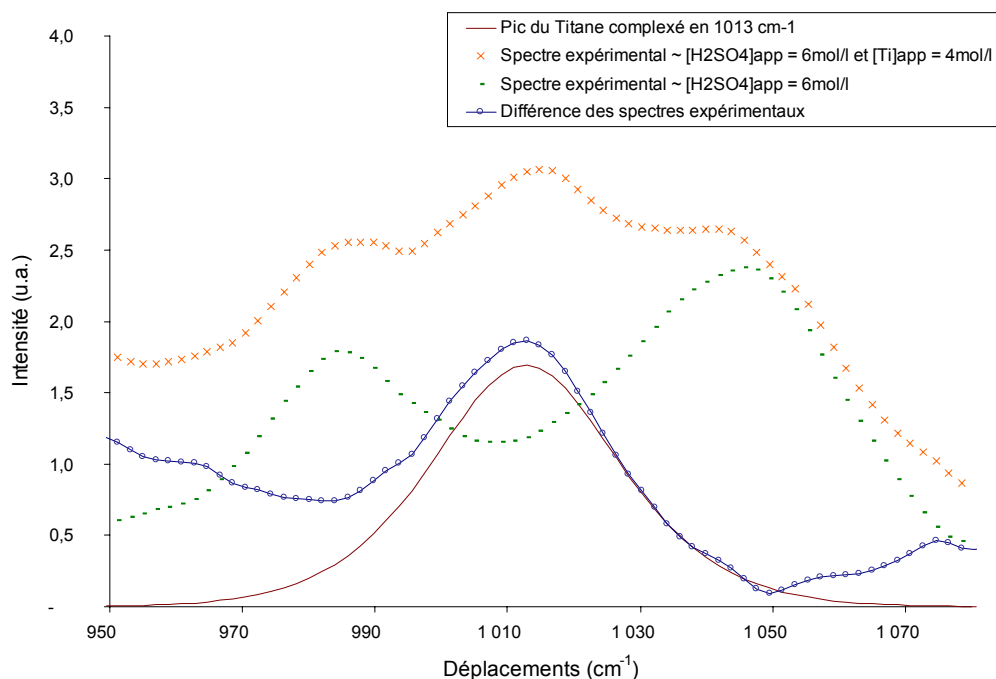


Figure 3-19 : Mise en évidence de l'impact de la présence de titane en solution sur les spectres Raman.

3.4.1.2 Description des solutions $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ étudiées.

L'étude spectroscopique a été menée sur un ensemble de 19 solutions aqueuses d'acide sulfurique, auxquelles nous avons ajouté plus ou moins de titane sous forme de sulfate de titanyle. Ces préparations ont été réalisées afin d'obtenir finalement trois sous-groupes de données, correspondant à trois concentrations apparentes en ions sulfate fixées (2 mol.l^{-1} , 4 mol.l^{-1} et 6 mol.l^{-1} environs), pour des concentrations apparentes en ions Ti^{4+} variables. Le Tableau 3-10 explicite les concentrations des solutions ainsi étudiées.

Concentrations apparentes (mol.l^{-1})					
Ti^{4+}	SO_4^{2-}	Ti^{4+}	SO_4^{2-}	Ti^{4+}	SO_4^{2-}
0,25	1,98	0,50	3,52	0,51	5,88
0,50	1,98	1,01	3,93	1,00	5,88
0,76	2,01	1,51	4,32	1,51	5,93
1,00	1,99	1,77	3,98	2,02	5,96
1,26	2,00	1,98	3,93	2,51	5,95
		2,26	4,03	3,00	5,97
				3,51	6,17
				4,01	6,00

Tableau 3-10 : Compositions apparentes des solutions $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ étudiées.

3.4.1.3 Déconvolution des spectres Raman.

Afin de déconvoluer les spectres enregistrés pour ces différentes solutions, la prise en compte de neuf pics s'est avérée nécessaire : les six déjà identifiés pour l'étude des spectres de solutions aqueuses d'acide sulfurique (voir le Tableau 3-8, page 121), et trois nouveaux et indispensables en présence de titane, indiqués dans le Tableau 3-11. Parmi ces trois pics, seul celui à 1013 cm⁻¹ est exploité quantitativement, sa position étant optimisée. Les deux autres pics, parce qu'ils sont très certainement des manifestations de fluorescence et qu'ils semblent constituer des massifs plutôt qu'être des pics individuels, servent uniquement à obtenir une déconvolution satisfaisante des spectres, et leurs positions moyennes se situent aux environs de 495 cm⁻¹ et 660 cm⁻¹. La Figure 3-20 donne un exemple de déconvolution obtenu selon ces considérations.

Pics (cm ⁻¹)	Espèces identifiées
495	
660	
1013	SO ₄ ²⁻ complexé

Tableau 3-11 : Identification des nouveaux pics nécessaires à la déconvolution des spectres.

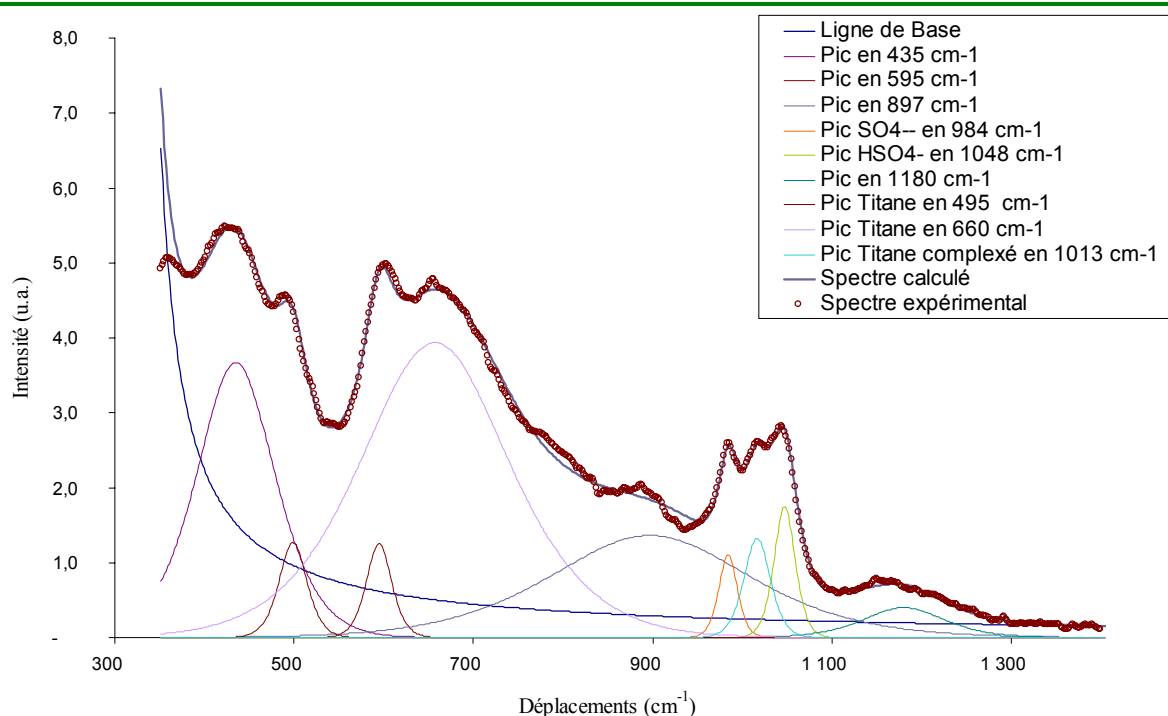


Figure 3-20 : Déconvolution obtenue pour une solution comportant 6 mol.l⁻¹ d'acide sulfurique et 2 mol.l⁻¹ de titane apparents.

Si l'on regarde l'évolution des positions des pics en fonction des concentrations apparentes, on remarque que le pic en 495 cm^{-1} se déplace très peu (écart à la valeur moyenne de 1 cm^{-1}) selon la concentration apparente en titane, mais la position moyenne de ce pic se déplace en fonction de la concentration apparente en sulfate (en 490 cm^{-1} , 494 cm^{-1} et 496 cm^{-1} pour les concentrations apparentes en sulfate de 2 mol.l^{-1} , 4 mol.l^{-1} et 6 mol.l^{-1} respectivement). Le pic en 660 cm^{-1} garde cette position moyenne à 2 cm^{-1} près, quelles que soient les concentrations apparentes en sulfate et titane. Par contre, le pic en 1013 cm^{-1} se déplace de 1020 cm^{-1} à 1010 cm^{-1} pour une concentration apparente en titane variant de $0,5\text{ mol.l}^{-1}$ à 4 mol.l^{-1} , et cela indépendamment de la concentration apparente en sulfate.

3.4.1.4 Identification des pics additionnels dus à la présence de titane en solution.

Si pour l'ensemble des déconvolutions effectuées, on trace le pic obtenu en 1013 cm^{-1} , on s'aperçoit que ce dernier augmente avec la concentration apparente en titane, comme représenté à la Figure 3-21. C'est pourquoi nous attribuons ce pic à la complexation des ions titane impliquant des ions sulfate ou hydrogènesulfate.

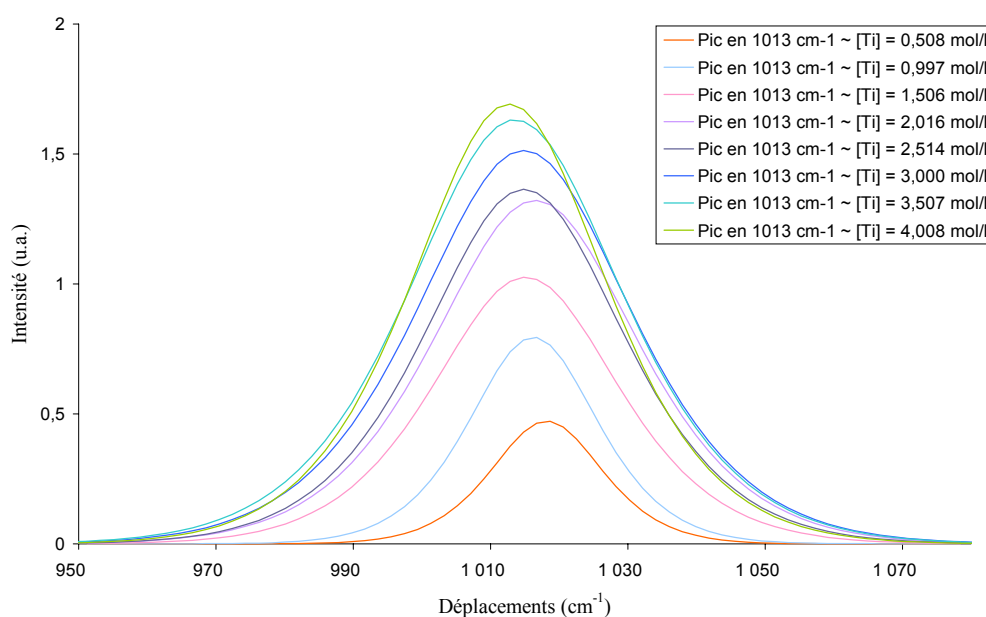


Figure 3-21 : Évolution du pic en 1013 cm^{-1} issu de la déconvolution des spectres, en fonction de la concentration apparente en titane (pour des solutions à 6 mol.l^{-1} en acide sulfurique).

Plus généralement, les Figure 3-22 et Figure 3-23 illustrent l'évolution des aires des pics, ajoutés par nécessité lors de la déconvolution des spectres en présence de titane, en fonction des concentrations apparentes en acide sulfurique et titane.

L'aire des pics en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique montre bien que ces pics ne reflètent pas des espèces sulfate libres, puisque une même concentration en sulfate totale donne lieu à différentes aires de pics, selon la concentration en titane. Par ailleurs, l'accroissement de ces aires en fonction de la concentration en titane témoigne de la dépendance des espèces caractérisées par ces pics par rapport à la quantité de titane présente en solution.

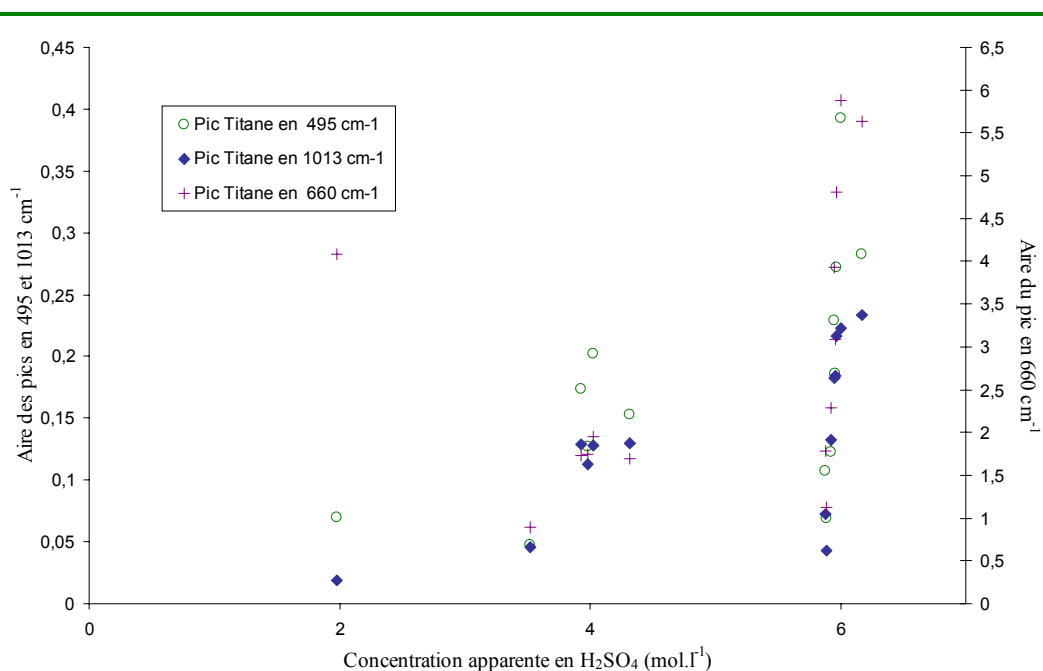


Figure 3-22 : Aires des pics supplémentaires nécessaires à la déconvolution des spectres, en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique.

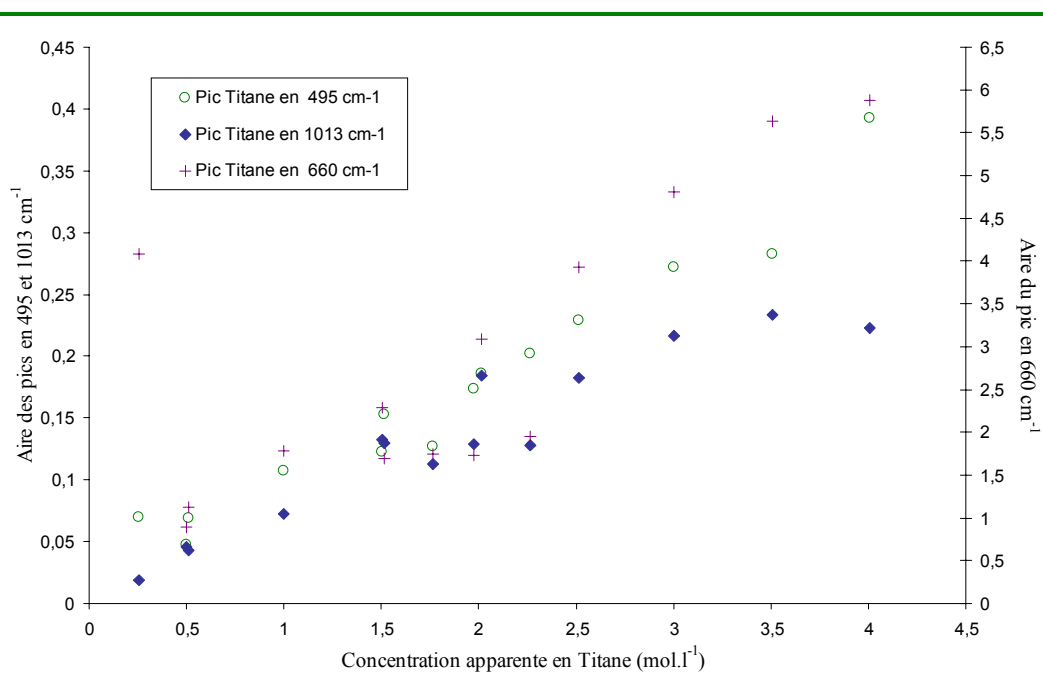


Figure 3-23 : Aires des pics supplémentaires nécessaires à la déconvolution des spectres, en fonction de la concentration apparente en titane.

3.4.1.5 Exploitation quantitative des pics identifiés.

Les pics additionnels identifiés en 495 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , et 1013 cm^{-1} correspondent vraisemblablement à des espèces titane complexées à un ou plusieurs ions sulfate ou hydrogensulfate.

Par ailleurs, si nous appliquons les coefficients de réponse des pics du sulfate en 985 cm^{-1} et de l'hydrogensulfate en 1045 cm^{-1} libres en solution, déterminés lors de l'étude précédente en absence de titane, le bilan de matière donne lieu à un déficit en sulfate significatif, et d'autant plus conséquent que la concentration apparente en titane est importante. La Figure 3-24 illustre la répartition des espèces sulfate issue de ce constat. Les concentrations sont normalisées par la concentration apparente (de 2 mol.l^{-1} , 4 mol.l^{-1} ou 6 mol.l^{-1} environs) en acide sulfurique pour harmoniser entre-eux les trois sous-groupes de données. Il apparaît alors que, quelle que soit la concentration apparente en acide sulfurique, les proportions de chacune de ces espèces sulfate en solution ne dépendent que faiblement de la concentration apparente en titane. Par ailleurs, le déficit en sulfate, correspondant à la quantité de sulfate ou d'hydrogensulfate impliquée dans la complexation du titane, représente toujours plus de 50% des espèces sulfate en solution.

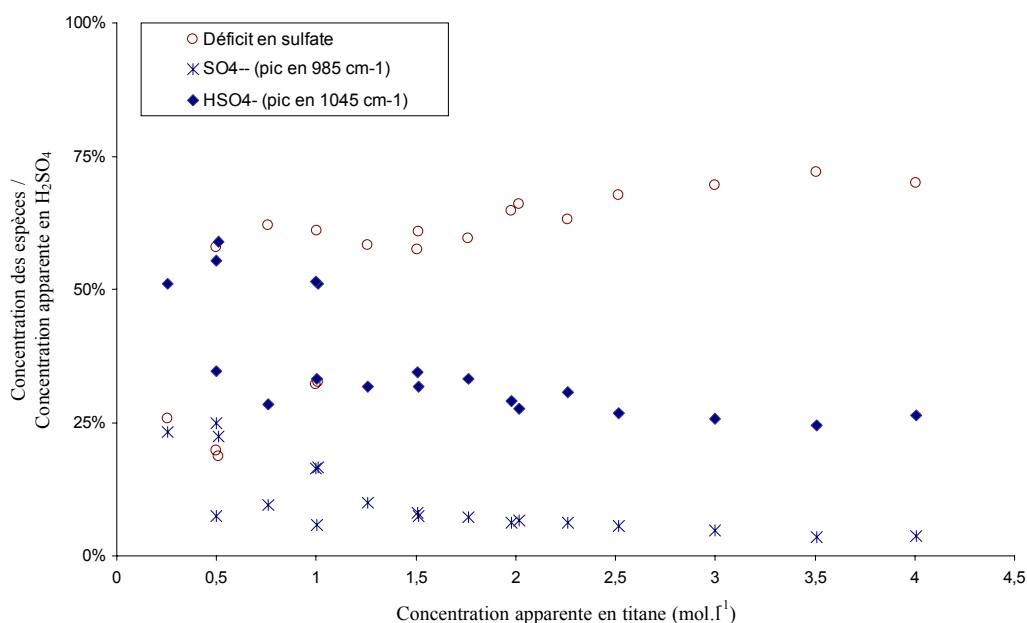


Figure 3-24 : Répartition des espèces sulfate en fonction de la concentration apparente en titane.

La constatation de ce déficit en ions sulfate et hydrogensulfate libres, en présence de titane, nous invite à supposer que tout le sulfate apparent que l'on ne retrouve pas dans les pics en 985 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} est impliqué dans des complexes qui ne répondent pas aux mêmes déplacements en spectroscopie Raman. Les pics additionnels identifiés en présence de titane en solution seraient donc le reflet de l'engagement de ces ions sulfate dans des complexations avec les ions Ti^{4+} . Ainsi, si l'on trace les aires des pics en 495 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , et 1013 cm^{-1} , en fonction de cette concentration en SO_4^{2-} complexé déduite du bilan de matière, on constate bien une quasi linéarité de l'aire du pic titane en 1013 cm^{-1} , comme en atteste la Figure 3-25.

La linéarité des aires des pics en 495 cm^{-1} et 660 cm^{-1} par rapport à cette concentration est loin d'être parfaite, c'est pourquoi nous n'exploiterons pas ces pics de manière quantitative, mais nous ne les considérerons que comme le témoignage des phénomènes de fluorescence du titane.

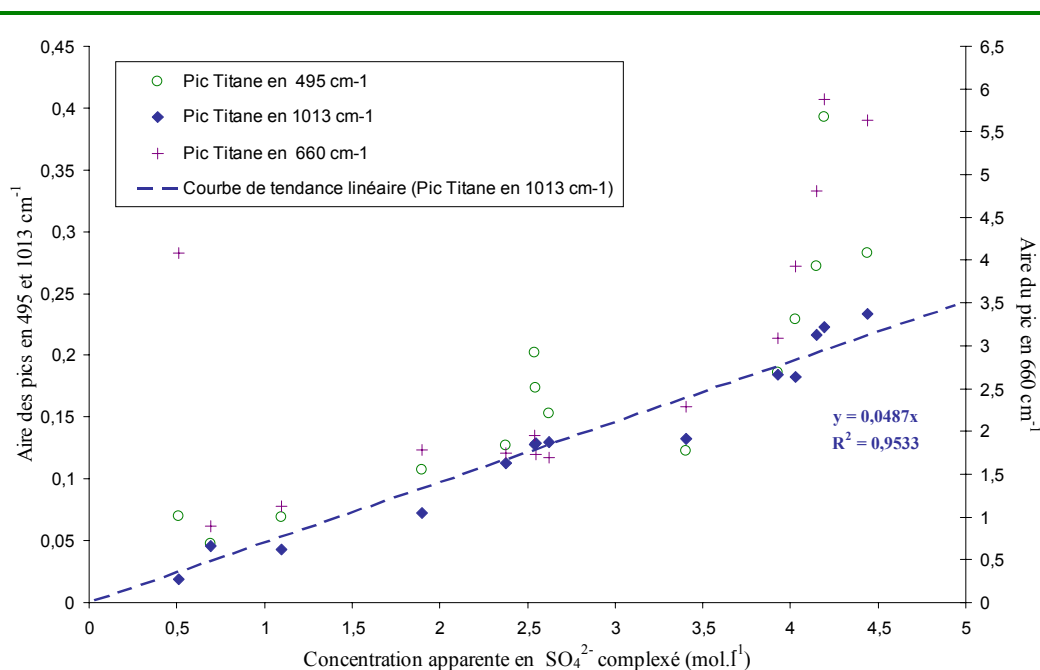


Figure 3-25 : Aires des pics supplémentaires nécessaires à la déconvolution des spectres, en fonction de la concentration apparente sulfate complexé.

Le Tableau 3-12 rappelle les coefficients de réponse des ions SO_4^{2-} et HSO_4^- déterminés au cours de l'étude concernant les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Le coefficient de réponse du pic en 1013 cm^{-1} , correspondant aux sulfate ou hydrogènesulfate impliqués dans une complexation avec des ions Ti^{4+} , est déterminé simplement à partir du coefficient directeur de la droite obtenue en représentant l'aire de ce pic en fonction de la concentration apparente en sulfate complexé (Figure 3-25).

Espèce	Coefficient de réponse (en l.mol^{-1})		
	k_{985}	k_{1045}	k_{1013}
SO_4^{2-}	0,274		
HSO_4^-		0,136	
SO_4^{2-} complexé avec Ti^{4+}			0,049

Tableau 3-12 : Coefficients de réponse obtenus pour les différents pics considérés dans notre étude.

3.4.1.6 Étude de la complexation des ions titane par les ions sulfate ou hydrogensulfate.

Si l'on considère, comme indiqué précédemment, que les ions Ti^{4+} donnent lieu à des complexes avec des ions sulfate ou hydrogensulfate, cela permet effectivement d'expliquer le déficit constaté de ces deux espèces ioniques libres en solution. Or, comme en témoigne la Figure 3-26, la concentration de ces sulfates complexés est toujours supérieure à la concentration apparente en titane disponible, et elle peut aller jusqu'à atteindre deux fois celle-ci, ce qui impose alors la considération de complexes de titane bi-sulfatés.

Ainsi, plus il y a de sulfates disponibles, plus le degré de complexation des sulfato-complexes de titane augmente. Un excès important de sulfates, par rapport aux ions Ti^{4+} présents en solution, permet la formation de complexes de titane bi-sulfatés, sinon il ne sera possible de former au mieux que des complexes mono-sulfatés. Entre ces deux bornes, le degré de complexation varie quasi linéairement entre 1 et 2, ce qui témoigne de l'existence d'un mélange de complexes de titane mono et bi-sulfatés.

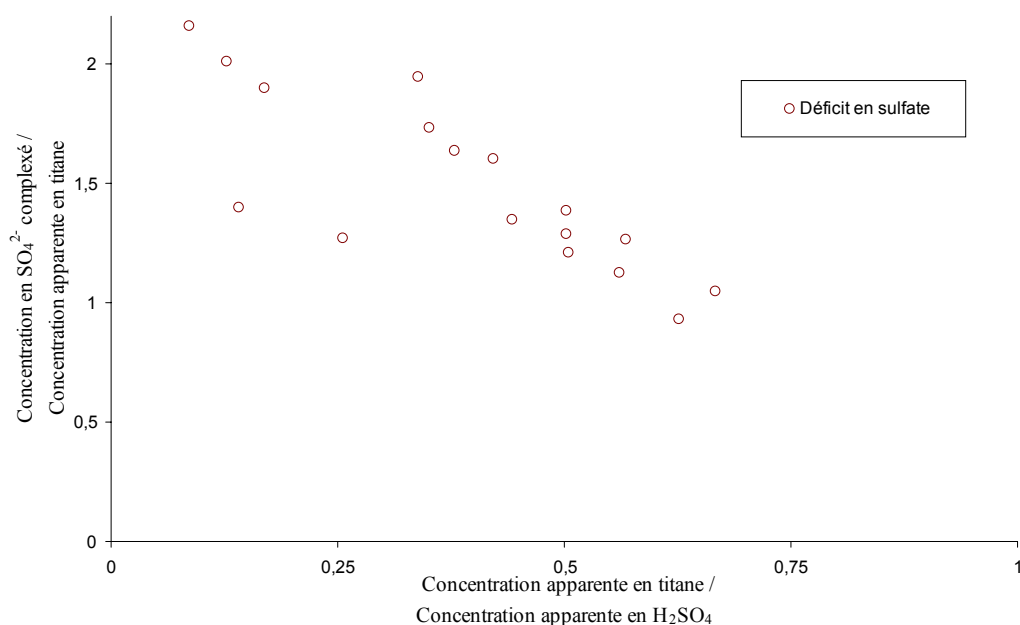


Figure 3-26 : Degré de complexation des sulfato-complexes de titane, en fonction du rapport des concentrations apparentes en titane et sulfate.

La Figure 3-27 représente la concentration en titane complexé mise en évidence par notre démarche, en fonction de la quantité de titane disponible en solution. Il apparaît un comportement identique pour les trois sous-groupes de données, correspondant à 2 mol.l^{-1} , 4 mol.l^{-1} et 6 mol.l^{-1} en acide sulfurique apparent. La Figure 3-28, où les données sont normalisées par la concentration apparente en acide sulfurique, confirme cette tendance : à faible concentration en titane, la concentration en complexes suit la droite correspondant à une bi-complexation du titane, ce qui implique que tous les ions Ti^{4+} disponibles en solution sont bi-complexés par les sulfates ou hydrogensulfates. À plus forte concentration en titane, la concentration en complexes vient progressivement rejoindre la droite correspondant à une mono-complexation du titane, ce qui semble indiquer qu'il n'y a plus assez de sulfates disponibles pour former uniquement des complexes de titane bi-sulfatés. La concentration en

titane complexé correspond alors à une concentration apparente, regroupant des complexes mono et bi-sulfatés.

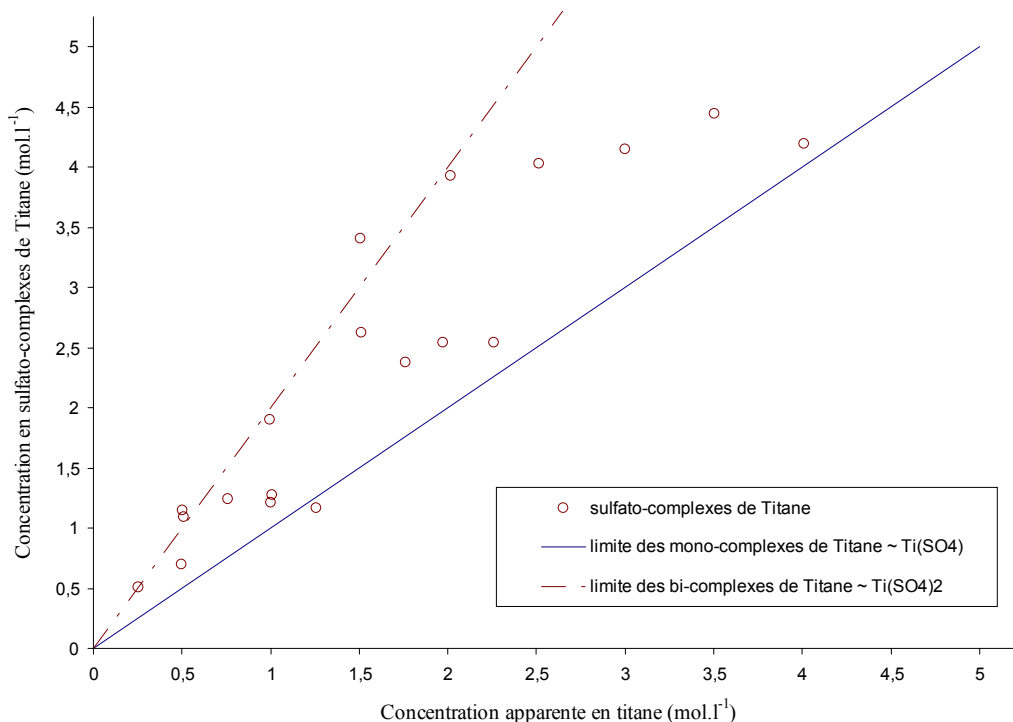


Figure 3-27 : Évolution de la concentration en complexes de titane sulfatés, en fonction de la concentration apparente en titane.

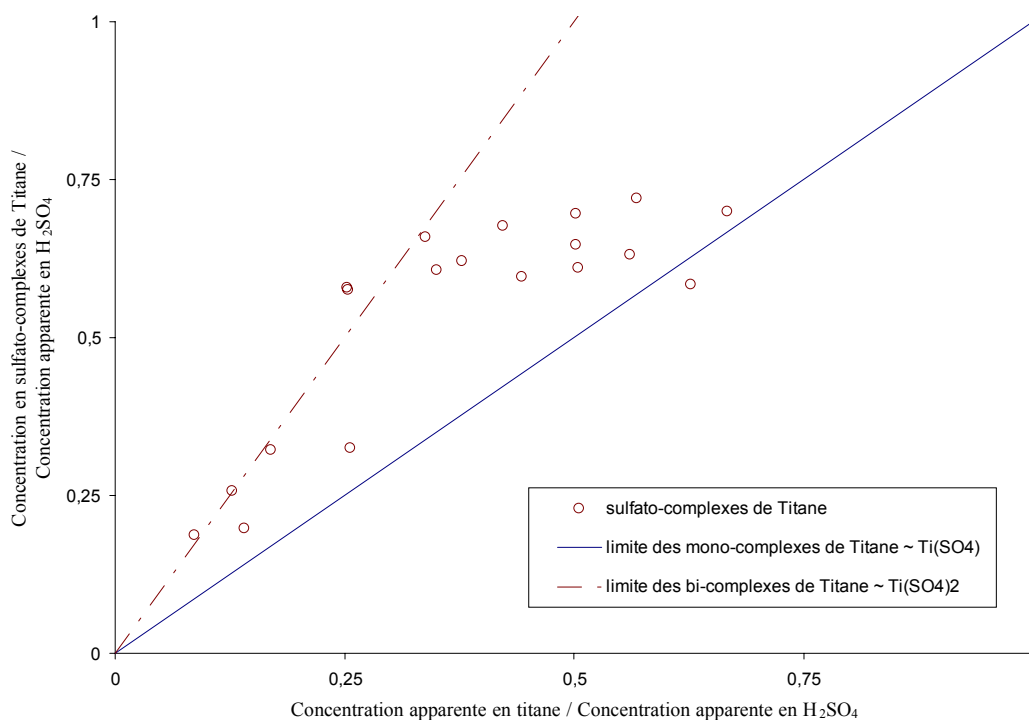


Figure 3-28 : Évolution de la concentration en complexes de titane sulfatés, en fonction de la concentration apparente en titane $\sim$ Concentrations normalisées par la concentration apparente en acide sulfurique.

Pour justifier notre hypothèse de l'existence de deux formes de complexes, mono et bi-sulfatés, nous allons voir ce qu'impliquerait l'hypothèse de l'existence du complexe bi-sulfaté uniquement.

La Figure 3-29 précise la répartition des espèces chimiques en fonction de la concentration apparente en titane, pour les solutions à 6 mol.l^{-1} en acide sulfurique apparent, selon cette hypothèse. Jusqu'à 2 mol.l^{-1} de titane apparent, tous les ions Ti^{4+} donnent lieu à des complexes bi-sulfatés, et plus il y a de titane, moins il reste de SO_4^{2-} et HSO_4^- libres en solution. Au delà de 2 mol.l^{-1} de titane apparent, la quantité de complexes de titane bi-sulfatés n'évolue plus proportionnellement à la quantité de titane apparente. Si l'on considère uniquement des complexes bi-sulfatés, cela signifie que pour une concentration apparente croissante en titane, et d'après le bilan de matière sur le titane, il y a de plus en plus d'ions Ti^{4+} non-impliqués dans une complexation bi-sulfatée.

Nous n'avons pas retenu cette hypothèse, parce que l'on ne voit pas pourquoi ces ions Ti^{4+} non-complexés ne formeraient pas de complexes avec des sulfates ou des hydrogenosulfates pourtant disponibles en solution.

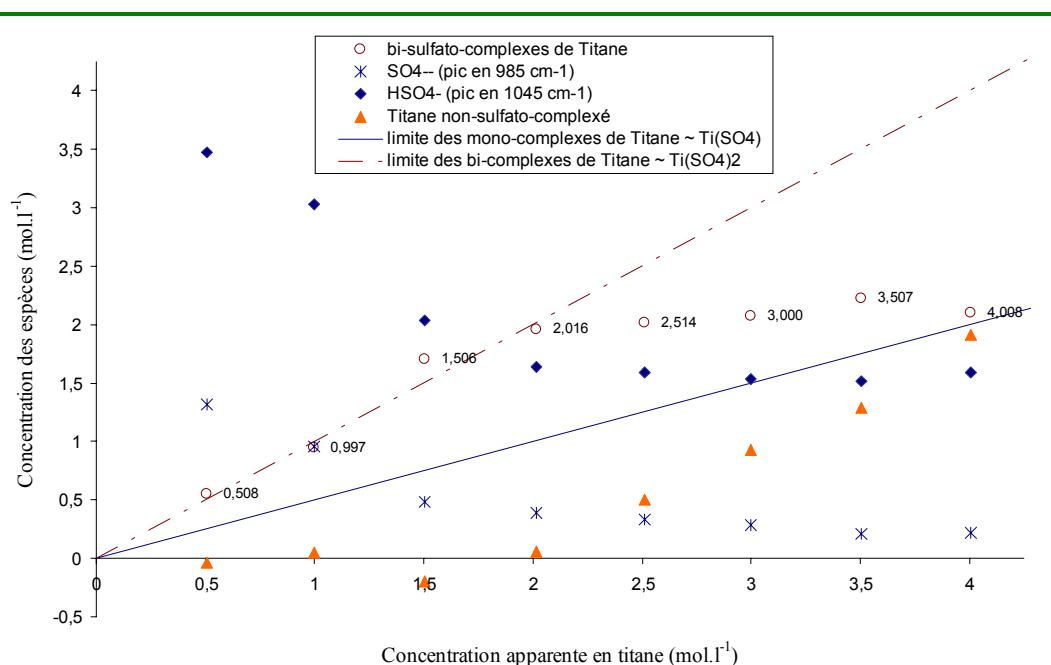


Figure 3-29 : Répartition des espèces, en fonction de la concentration apparente en titane (pour des solutions à 6 mol.l^{-1} en acide sulfurique) ~ hypothèse de la présence de bi-sulfato-complexes de titane uniquement.

3.4.2 Étude des solutions $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ en température.

Nous avons étudié en températures les 19 solutions présentées précédemment. Suivant la démarche choisie pour l'étude des données spectroscopiques à 25°C , nous avons déconvolué les spectres Raman obtenus pour ces solutions à 50°C et 75°C .

La Figure 3-30 donne les concentrations en sulfate complexé, déduite du bilan de matière sur le sulfate, en fonction de la concentration apparente en titane, pour les différentes températures considérées. Il apparaît que globalement, quelle que soit la température de la solution, la complexation est identique pour une composition ionique donnée.

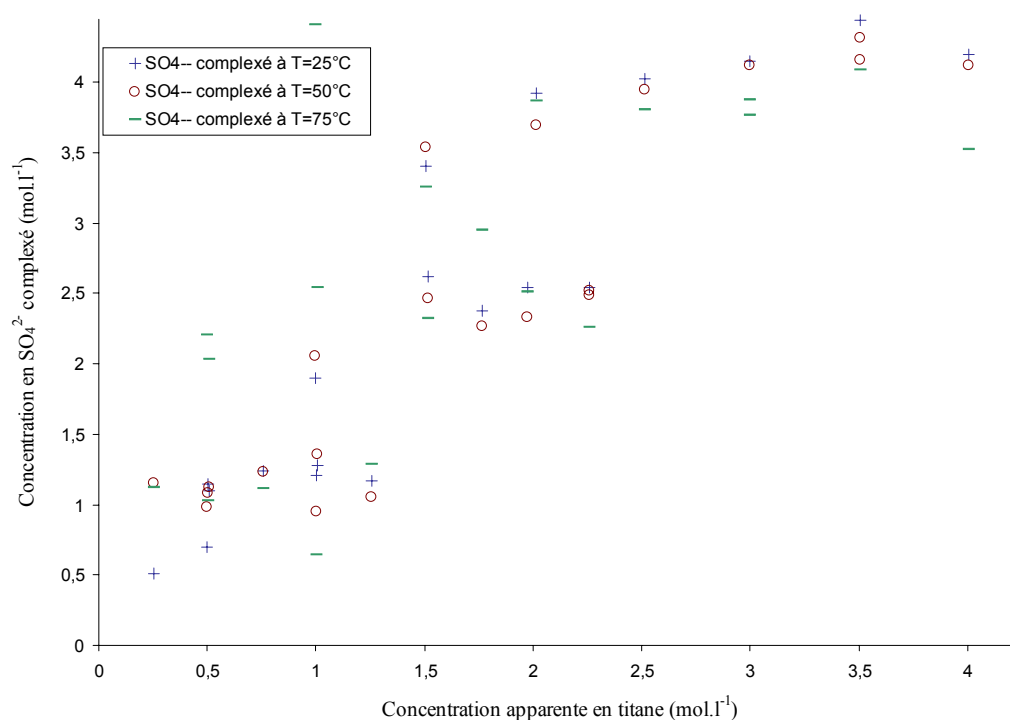


Figure 3-30 : Concentrations en sulfate complexé en fonction de la concentration apparente en titane et de la température.

CHAPITRE 4

MODÉLISATION DU SYSTÈME H_2O - H_2SO_4 – $TiOSO_4$

Ce chapitre concerne la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$. Nous nous intéresserons, tout d'abord, au système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, avant d'y ajouter le sulfate de titanyte.

En effet, l'étude proprement dite de la précipitation du dioxyde de titane nous impose l'approfondissement de notre connaissance de ce système dans lequel a justement lieu la précipitation.

Après une brève étude bibliographique présentant les différents modèles thermodynamiques susceptibles d'être employés pour représenter les solutions d'électrolytes, nous définirons, dans un premier temps, le modèle choisi et les paramètres nécessaires à la représentation de ce système.

Puis nous verrons de quelles données expérimentales, recueillies dans la littérature, nous pouvons disposer pour constituer la base de données que nous utiliserons lors de la modélisation.

Finalement, nous exposerons les résultats obtenus lors de nos divers essais de modélisation des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 25°C , puis les modifications du modèle qui s'imposent afin de résoudre les problèmes de représentation rencontrés, et enfin les extensions envisageables pour parvenir à modéliser le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ dans son ensemble, et à haute température.

4.1 Revue des modèles thermodynamiques utilisés pour représenter le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

4.1.1 Présentation détaillée des modèles utilisés pour la représentation des solutions d'électrolytes.

4.1.1.1 Les modèles théoriques.

Nous définirons les modèles théoriques comme ceux qui tiennent compte d'interactions bien déterminées pour exprimer les propriétés thermodynamiques et les caractéristiques structurales des solutions, par opposition aux modèles issus d'une approche plus ou moins empirique. Ces modèles, le plus souvent issus d'une approximation de la mécanique statistique, impliquent principalement des caractéristiques propres au solvant et aux ions en solution. Suivant la structure de la solution adoptée, on peut distinguer deux types de modèles.

4.1.1.1.1 Le modèle primitif.

Le modèle primitif consiste à décrire le solvant comme un milieu continu, sans considération structurale particulière et uniquement caractérisé par sa constante diélectrique, au sein duquel les ions sont soumis à des interactions électrostatiques et des interactions de répulsion de type sphères dures. Ce modèle s'appuie sur un potentiel d'interaction pour décrire ces différentes interactions ioniques.

4.1.1.1.1.1 La loi limite de Debye et Hückel et ses extensions.

Debye et Hückel⁹⁰ (1923) développent ainsi, en se basant sur les équations fondamentales de la mécanique statistique, et par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann, une loi limite pour exprimer de façon prédictive les coefficients d'activité de solutions très diluées d'électrolytes. Ils s'appuient sur l'hypothèse selon laquelle les écarts à l'idéalité des propriétés thermodynamiques à forte dilution sont essentiellement dus aux forces à longue distance entre les espèces ioniques. Les ions sont alors vus comme des espèces chargées, de diamètre fixe, dans un milieu diélectrique continu. Ainsi, le potentiel électrostatique est une simple fonction dérivée de l'équation générale de la loi de Coulomb. Le potentiel électrostatique d'un ion *i* est l'énergie potentielle créée par la force moyenne appliquée sur cet ion par la présence des autres ions. Il dépend donc de la probabilité de présence des autres ions autour de cet ion *i*.

L'expression classique du coefficient d'activité de l'espèce ionique *i*, dans l'échelle des concentrations, s'écrit sous la forme suivante :

$$\log f_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} A &= \sqrt{\frac{2\pi\mathcal{N}}{1000}} \frac{e^3}{2,303 (kD_s T)^{3/2}} \\ B &= \left(\frac{8\pi\mathcal{N}e^2}{1000 k} \right)^{1/2} \frac{1}{(D_s T)^{1/2}} \end{aligned} \quad (4-1)$$

avec *I*, la force ionique de la solution, exprimée en concentration selon $I = 0,5 \cdot \sum_i c_i z_i^2$,

D_s, la constante diélectrique du solvant,

T, la température absolue,

k, la constante de Boltzmann,

N, le nombre d'Avogadro,

e, la charge électronique,

et *α*, la distance maximale d'approche, c'est-à-dire le diamètre de sphère dure, dont la valeur est généralement choisie pour correspondre au rayon hydraté moyen des ions (soit $3,5 \leq \alpha \leq 6,2 \text{ \AA}$ selon Robinson et Stokes⁹¹ (1970)).

A très forte dilution, le terme $B\alpha\sqrt{I}$ devient négligeable devant 1. On obtient ainsi la loi limite de Debye et Hückel :

$$\log f_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (4-2)$$

La validité de ce modèle est limitée à un domaine de concentration très faible, du fait des nombreuses hypothèses simplificatrices qui ont été appliquées. Ainsi, la loi limite de Debye et Hückel donne une bonne représentation des données expérimentales de coefficients d'activités moyens, si la force ionique n'excède pas 0,002 mol.l⁻¹. Même si l'on utilise l'expression complète (4-1), en optimisant le choix des diamètres ioniques, la théorie de Debye et Hückel ne permet pas la modélisation de système au delà d'une force ionique de 0,05 mol.l⁻¹. De plus, la tendance qu'elle prévoit au delà de cette limite est à l'inverse de celle qu'affichent les données expérimentales, en se plaçant en dessous de l'idéalité plutôt qu'au dessus (Maurer⁹² 1983). Reconnaisant cette limitation intrinsèque de leur modèle, Hückel⁹³ a essayé d'améliorer sa représentation, en ajoutant à l'équation (4-1) un terme,

prenant en compte la réduction de la constante diélectrique du milieu, lorsque la concentration augmente :

$$\log f_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} + C \cdot I \quad (4-3)$$

En règle générale, C est choisi empiriquement.

La Figure 4-1 représente, à titre d'exemple, la modélisation des données expérimentales de coefficients d'activité de NaCl à 25°C, tirées de Robinson et Stokes⁹¹, obtenues avec la loi limite (4-2), la loi étendue (4-3) et la loi classique (4-1) de Debye et Hückel. Les valeurs utilisées sont $\alpha = 4,0 \text{ \AA}$, comme suggéré par Robinson et Stokes⁹¹, et $C = 0,055 \text{ l.mol}^{-1}$.

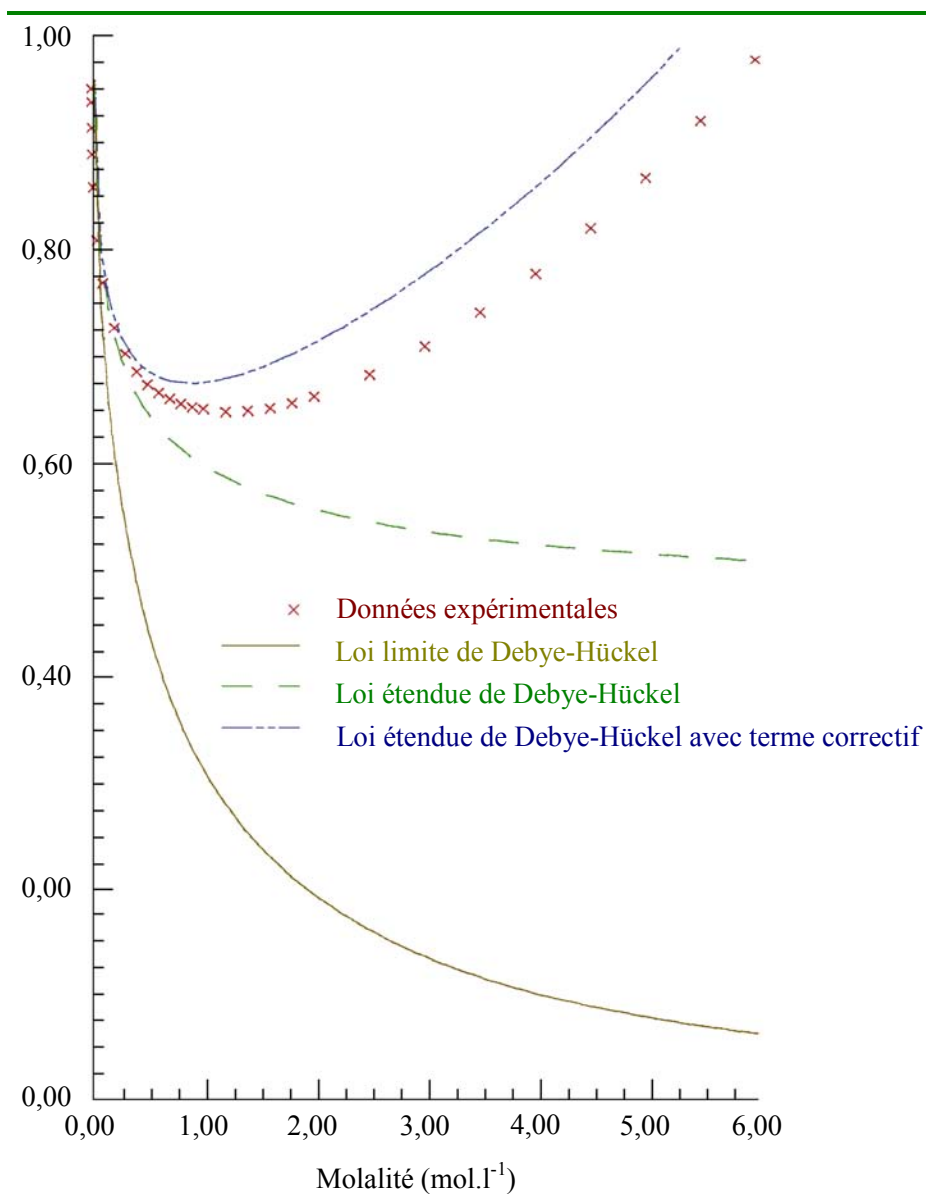


Figure 4-1 : Comparaison des différentes lois de Debye et Hückel.

Le modèle de Debye et Hückel s'avère donc uniquement adapté à la description de système à très forte dilution, et si la loi limite est rarement applicable telle quelle, elle représente le

comportement vers lequel doit tendre tout modèle thermodynamique cohérent à dilution infinie.

4.1.1.1.1.2 Le modèle MSA (Mean Spherical Approximation).

Plusieurs approches théoriques tentent de relier un potentiel d'interaction donné aux propriétés (structurales ou thermodynamiques) des solutions ioniques. Parmi celles-ci, l'approche dite des « équations intégrales » permet, par approximation, de relier la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ au potentiel d'interaction ($r = r_{ij}$ correspond à la distance entre les espèces i et j).

Le modèle MSA s'inscrit dans ce cadre. Il se base sur des relations dérivant de l'équation d'Ornstein-Zernicke, qui décompose la fonction de corrélation totale $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ en une fonction de corrélation directe $c_{ij}(r)$ et un terme de corrélation indirecte, par l'intermédiaire de toutes les chaînes possibles dans le fluide, suivant :

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_k \rho_k \int_{\text{espace}} h_{ik}(r_{ik}) \cdot c_{kj}(r_{kj}) \cdot dv_k \quad (4-4)$$

On peut résoudre cette relation en introduisant une relation supplémentaire entre $g_{ij}(r)$ et $c_{ij}(r)$, que l'on nomme fermeture. La relation de fermeture choisie dans l'approximation MSA, s'écrit :

$$\begin{aligned} g_{ij}(r) &= 0 & \text{pour } r < \sigma_{ij} \\ c_{ij}(r) &= -\frac{u_{ij}(r)}{kT} = -\frac{z_i z_j e^2}{kTDr} & \text{pour } r > \sigma_{ij} \end{aligned} \quad (4-5)$$

où $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ est le diamètre de sphère dure des ions.

En 1972, Waisman et Lebowitz⁹⁴ proposent la première solution analytique de cette équation, en considérant des ions de tailles identiques dans un solvant continu : c'est le modèle primitif restreint. Blum⁹⁵ (1975) étend cette approche pour des ions de tailles différentes, et détermine ainsi les expressions analytiques de la fonction de corrélation de paire, du coefficient osmotique et des coefficients d'activités moyens.

Le modèle MSA donne des expressions relativement simples et précises de la plupart des propriétés thermodynamiques. Il a été appliqué avec succès à la modélisation des coefficients osmotiques de solutions aqueuses d'électrolytes, en procédant à un ajustement des diamètres ioniques (Triolo et al.⁹⁶ 1976).

4.1.1.1.2 Les modèles non primitifs.

Les modèles non primitifs, appelés aussi modèles de solvant-discret, ne voient pas le solvant comme un milieu continu, mais comme un ensemble discret de molécules en interaction avec les ions en solution. En 1981, Planche et Renon⁹⁷ ont développé le modèle MSA électrolyte, modifié ensuite par Ball et al.⁹⁸ (1985), qui est dérivé d'un modèle non primitif pour les interactions moléculaires, et de l'expression qui en découle de l'énergie libre d'Helmutz. Ce modèle est fondé sur la résolution de l'approximation MSA pour le calcul de la

fonction de partition des mélanges constitués d'espèces sphériques, éventuellement chargées, et possédant une énergie de cohésion pour les distances correspondant à la configuration de contact de ces espèces. Pour prendre en compte toutes les forces existant entre les différentes espèces en solution, ioniques ou non, trois termes ont été introduits :

- ♦ une contribution des forces coulombiennes à longue distance,
- ♦ une contribution des forces de répulsion à courte distance,
- ♦ une contribution des interactions attractives, ou de contact, définie par un paramètre W_{ij} .

La relation de fermeture de l'équation d'Ornstein-Zernicke s'écrit alors :

$$\begin{aligned} c_{ij}(r) &= -\infty && \text{pour } r < \sigma_{ij} \\ c_{ij}(r) &= -\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 k T D r} - \frac{W_{ij}}{2\pi r \mathcal{N}} \cdot \delta'(r - \sigma_{ij}) && \text{pour } r > \sigma_{ij} \end{aligned} \quad (4-6)$$

où $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ est le diamètre de sphère dure des ions.

Le paramètre δ' est la dérivée de la fonction delta de Kronecker, c'est-à-dire de la distribution de Dirac. La constante diélectrique du solvant, corrigée de l'effet des ions, intervient dans cette expression. Les diamètres σ_i des espèces et les termes d'interaction W_{ij} sont les paramètres ajustables du modèle. Ainsi, chaque électrolyte totalement dissocié en solution aqueuse doit être caractérisé par trois paramètres d'interaction à courte distance de type ion-ion et ion-molécule, et par deux diamètres ioniques. Cependant, l'application du modèle aux solutions aqueuses d'électrolytes simples a mis en évidence l'existence de corrélations entre le diamètre cationique ajusté et le diamètre de Stokes d'une part, et entre le paramètre d'interaction cation-solvant ajusté et le diamètre de Stokes d'autre part. Les diamètres anioniques ont été assimilés, quant à eux, aux diamètres de Pauling. En considérant cet ensemble de corrélations, le nombre de paramètres ajustables peut alors être réduit à un seul par électrolyte.

En 1985, Ball et al.⁹⁹ ont effectué une comparaison des résultats obtenus par ce modèle corrélé avec ceux des modèles de Chen et de Pitzer, pour la représentation des coefficients osmotiques de solutions aqueuses binaires d'électrolytes. Leurs résultats mettent en avant la similitude des déviations entre valeurs calculées et expérimentales que donnent ce modèle à un seul paramètre par électrolyte et les autres modèles qui en comportent deux.

Par la suite, ce modèle a été appliqué à de nombreux systèmes, notamment d'électrolytes faibles.

4.1.1.1.3 Conclusion.

Mis à part le modèle MSA non primitif simplifié par Ball et al.^{98, 99}, les équations auxquelles aboutissent les approches théoriques restent souvent mal adaptées à la modélisation des systèmes industriels. En effet, l'emploi d'hypothèses simplifiant les expressions issues de la mécanique statistique, c'est-à-dire fournissant un potentiel d'interaction suffisamment simple pour que l'on puisse en déduire les diverses fonctions théoriques, est à l'origine de la réduction notoire du domaine de validité de ces modèles. Pourtant, sans ces hypothèses, les expressions analytiques que l'on obtient sont le plus souvent trop compliquées pour qu'on puisse les utiliser dans le cas de systèmes d'électrolytes complexes. Ainsi, le modèle développé par Blum et al.⁹⁵ n'est applicable qu'à un cas simple, correspondant aux solutions aqueuses d'électrolytes forts.

4.1.1.2 Les modèles empiriques et semi-empiriques.

La seconde approche a permis le développement de modèles, dits empiriques et semi-empiriques, adaptés à la représentation de systèmes réels complexes. Ces modèles combinent un terme théorique, issu par exemple de la loi de Debye et Hückel, et une équation empirique. Cette approche présuppose que les propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques peuvent être écrites sous la forme de deux contributions distinctes, un premier terme de type coulombien représentant les interactions à longue distance, prépondérantes à forte dilution, et un second terme relatif aux diverses interactions à courte distance entre l'ensemble des espèces en solution.

Deux types de modèles empiriques peuvent être considérés :

- les modèles de phase liquide, basés sur une expression de l'enthalpie libre d'excès G^e de la solution,
- les modèles d'équation d'état, basés sur une expression de l'énergie libre de Helmholtz du système, résultant de la thermodynamique statistique.

4.1.1.2.1 Les modèles de phase liquide.

Ces modèles représentent les propriétés d'excès de la solution. Comme nous l'avons présenté précédemment, ils sont constitués d'un terme de type Debye et Hückel et d'un terme empirique. Selon les deux principales approches, ce dernier terme peut être simplement de nature polynomiale, ou dérivé de modèles développés initialement pour la modélisation de solutions non électrolytiques.

4.1.1.2.1.1 Extension du modèle de Debye et Hückel par une expression polynomiale.

Le modèle de Guggenheim.

Guggenheim et Turgeon¹⁰⁰ proposent en 1955 une extension du modèle de Debye et Hückel en introduisant un terme d'expansion du Viriel au second ordre, relatif aux interactions à courtes distances entre anions et cations. Cette expansion du Viriel rend compte des interactions entre solutés au sein du milieu diélectrique continu. La contribution de Debye et Hückel est une équation, exprimée en molalité, suivant :

$$\left(\frac{G^e}{n_w RT} \right)_{D.H.} = -\frac{4}{3} \cdot A_\gamma \cdot I^{3/2} \cdot \tau(I^{1/2}) \quad (4-7)$$

$$A_\gamma = \left(\frac{2\pi N_d d_w}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D_s kT} \right)^{3/2}$$

avec :

$$I = \sum_i m_i z_i^2$$

$$\tau(x) = \left(\frac{3}{x^3} \right) \cdot \left[\ln(1+x) - x + \left(\frac{x^2}{2} \right) \right]$$

G^e est l'énergie de Gibbs d'excès d'une solution contenant n_w kg de solvant dont la molalité des ions est m_i .

L'énergie de Gibbs totale d'excès est alors :

$$\frac{G^e}{n_w RT} = \left(\frac{G^e}{n_w RT} \right)_{D.H.} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \quad (4-8)$$

Les indices a et c sont respectivement attribués aux anions et aux cations. Le paramètre binaire B_{ca} peut être, soit ajusté sur des données expérimentales, soit évalué à partir des caractéristiques propres des ions (Bromley¹⁰¹ 1972). Ce modèle s'applique aux solutions aqueuses contenant un seul sel et dans un domaine de concentration faible, inférieure à 0,1 mol.kg⁻¹.

Le modèle de Pitzer.

Le modèle de Pitzer¹⁰² (1973) s'appuie sur des bases théoriques pour montrer que les paramètres introduits par Guggenheim, représentant les interactions binaires à courte distance entre deux ions (λ_{ij}), sont fonction de la force ionique de la solution. Il introduit un terme du Viriel au troisième ordre, pour prendre en compte des interactions à courtes distances entre trois solutés distincts. L'expression générale de ce modèle fournit l'énergie de Gibbs d'excès selon la relation :

$$\frac{G^e}{n_w RT} = F_{DH}(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (4-9)$$

où les indices i, j et k correspondent aux différents solutés.

Pitzer choisit une forme adaptée du terme Debye et Hückel selon :

$$F_{DH}(I) = -\frac{A_\gamma}{3} \frac{4I}{\alpha} \ln(1 + \alpha\sqrt{I}) \quad (4-10)$$

avec le terme empirique d'approche minimale fixé par Pitzer à $\alpha = 1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.

La dépendance des paramètres μ_{ijk} avec la force ionique de la solution est négligée. Tous les paramètres d'interactions sont symétriques ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{kij}$).

Pour que l'équation (4-9) soit plus facilement applicable aux mélanges d'électrolytes forts, Pitzer modifie cette expression, en groupant les paramètres binaires qui interviennent dans les équations relatives aux solutions d'électrolyte simple correspondant :

$$\begin{aligned} \frac{G^e}{n_w RT} = & F_{DH}(I) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\theta_{cc'} + \sum_a m_a \psi_{acc'}) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (\theta_{aa'} + \sum_c m_c \psi_{aca'}) \\ & + 2 \sum_c \sum_a m_a m_c (B_{ca}(I) + \frac{\sum_c m_c Z_c}{\sqrt{Z_c Z_a}} C_{ca}) \end{aligned} \quad (4-11)$$

c et c', a et a', et Z_i , représentent respectivement les cations, les anions et la charge absolue de ces ions.

Les paramètres B et θ sont définis en fonction des paramètres binaires λ_{ij} , tandis que les paramètres C et ψ sont exprimés en fonction des paramètres ternaires μ_{ijk} . Les paramètres B et C sont caractéristiques de chaque sel du système : les propriétés des solutions d'électrolyte simple permettent leur détermination. Les paramètres θ et ψ , quant à eux, sont caractéristiques des mélanges d'électrolytes. Les paramètres ternaires entre trois ions de même signe sont négligés ($\mu_{aaa} = \mu_{ccc} = 0$).

La dépendance du paramètre B_{ac} avec la force ionique est définie par la relation empirique :

$$B_{ca}(I) = \beta_{ca}^{(0)} + \frac{\beta_{ca}^{(1)}}{2I} \left[1 - (I + 2\sqrt{I}) \cdot \exp(-2\sqrt{I}) \right] \quad (4-12)$$

Pitzer a validé son modèle, dans sa forme (1-11), sur de nombreux systèmes de solutions aqueuses contenant un (Pitzer et Mayorga¹⁰³ 1974) ou plusieurs électrolytes forts (Pitzer et Kim¹⁰⁴ 1974). Les données de coefficients osmotiques et de coefficients moyens d'activité sont représentées avec une déviation de l'ordre de l'erreur expérimentale, jusqu'à des concentrations en sels proches de 6 mol.kg⁻¹.

Pitzer et Silvester¹⁰⁵ (1976) ont appliqué l'expression (4-9) aux solutions d'électrolytes faibles. Ils ont gardé les combinaisons de termes de l'expression (4-11) correspondant aux interactions entre espèces chargées. Par contre, ils ont négligé la variation en fonction de la force ionique des paramètres ion - espèce moléculaire, ainsi que tous les termes μ_{ijk} , sauf ceux pour lesquels i, j et k sont des solutés moléculaires.

Selon la même approche, Pitzer et Simonson¹⁰⁶ ont développé en 1986 une nouvelle équation, exprimée en fraction molaire, afin d'étendre l'application du modèle de Pitzer aux solutions contenant plusieurs espèces moléculaires. Les interactions à courtes distances, entre espèces ioniques et espèces moléculaires, sont représentées par des termes de type Margules développés au troisième ordre suivant :

$$\left(\frac{G^e}{RT} \right)_{SR} = \sum_i \sum_j x_i x_j [w_{ij} + u_{ij}(x_i - x_j)] + \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (4-13)$$

où i, j et k désignent indifféremment les solutés moléculaires, les anions et les cations. Clegg et Pitzer¹⁰⁷ (1992) ont mis en évidence la nécessité d'ajouter un terme d'expansion de Margules au quatrième ordre, lorsque l'on a des solutions d'électrolytes faibles très concentrées. Seuls les termes d'interactions entre deux molécules, un anion et un cation sont alors pris en compte.

Le principal avantage de l'expression développée par Pitzer et Simonson¹⁰⁶ est sa grande flexibilité que permet le nombre important de paramètres qu'elle met en œuvre. Suivant le type de solutions étudiées, il est cependant possible de réduire le nombre de paramètres indépendants, d'une part en groupant les termes se rapportant au même sel, et d'autre part en exploitant les relations existant entre les fractions molaires des différentes espèces en solution. Pitzer et Simonson¹⁰⁶ ont pris pour exemple un système simple contenant un soluté moléculaire et deux sels MX et NX. Pour ce système, si la forme originale du modèle fait intervenir 16 paramètres, l'utilisation de corrélations appropriées permet de réduire ce nombre à 7 paramètres indépendants.

4.1.1.2.1.2 Extension du modèle de Debye et Hückel par un formalisme de non-électrolyte.

Dans le cas de solutions ioniques contenant des espèces moléculaires, il peut paraître souhaitable de faire appel à un modèle utilisant, au moins partiellement, un formalisme de non-électrolyte afin d'intégrer les résultats obtenus dans les études portant sur les solutions exemptes d'ions. Les approches que nous allons présenter sont issues du modèle de composition locale. Ce formalisme, appliqué initialement aux solutions non-électrolytiques, suppose que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire, du fait des différences entre les énergies d'interactions. Nous présenterons dans ce paragraphe deux types de modèles, le modèle NRTL-électrolyte, et le modèle UNIQUAC étendu aux électrolytes.

Le modèle NRTL-électrolyte.

Le développement de ce type de modèle doit son origine au succès des modèles de composition locale pour la représentation, entre autres, des propriétés d'équilibre liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Dans ce modèle, un terme de composition locale est utilisé afin de rendre compte de l'ensemble des interactions à courte distance entre les espèces ioniques, les solutés moléculaires et les molécules de solvant. Le terme relevant de ce type d'interaction est une forme modifiée de l'équation NRTL (Non Random Two Liquids), appliquée aux solutions de non-électrolyte, développée en 1968 par Renon et Prausnitz¹⁰⁸, et exprimée par :

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \cdot G_{ij} \quad \text{avec} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4-14)$$

$$\text{et} \quad \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}$$

où :

- g_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j ,
- x_i la fraction molaire globale du composé i ,
- α_{ij} est un paramètre empirique, qui est introduit afin de prendre en compte le caractère non-aléatoire de la distribution de i et j autour de i ,
- τ_{ij} et α_{ij} constituent les paramètres ajustables du modèle.

Une extension directe aux solutions d'électrolytes forts, sans hypothèse supplémentaire, fait intervenir un nombre de paramètres ajustables très important, si l'on veut prendre en compte l'ensemble des interactions entre les espèces en solution. Les auteurs ayant développé cette approche ont donc introduit des hypothèses sur la structure de la phase liquide, afin de réduire le nombre de paramètres ajustables. Par exemple, Cruz et Renon¹⁰⁹ (1978), puis Ball et al.^{98, 99} (1985), admettent que :

- les ions sont totalement solvatés en solution, de telle façon que la fraction molaire locale du solvant autour d'un ion soit proche de 1,
- les molécules d'électrolytes non-dissociées sont entourées, soit de molécules d'électrolytes non-dissociées, soit de molécules de solvant. Si un contre-ion se trouve au voisinage immédiat d'un ion, on suppose qu'ils forment une paire d'ions, y compris dans les électrolytes forts. Les paires d'ions sont alors assimilées à des molécules non-dissociées.

Dans cette approche, les interactions entre espèces ioniques sont donc négligées.

Outre le terme de Debye et Hückel, les auteurs de cette étude ajoutent un terme de Born, afin de prendre en compte la diminution de la constante diélectrique de l'eau lorsque la concentration en électrolyte augmente. Ce modèle a été utilisé avec succès pour modéliser les coefficients osmotiques de solutions simples d'électrolytes forts, jusqu'à une molalité en électrolyte de 6 mol.kg⁻¹.

Chen et al.^{110, 111} (1982, 1986) proposent un modèle fondé sur un formalisme analogue, mais introduisent une nouvelle représentation de la structure de phase liquide. Ils considèrent trois types de cellules, comme le montre la Figure 4-2. Le premier type est constitué d'une espèce moléculaire centrale, entourée d'autres espèces moléculaires et d'ions, de telle façon que

l'électroneutralité locale autour de cette cellule soit respectée. Les deux autres types de cellules admettent respectivement un anion et un cation comme espèce centrale. L'hypothèse de très forte répulsion entre ions de même signe exclut, dans l'entourage immédiat de l'ion central, c'est-à-dire au niveau de la composition locale, la présence d'un ion de même signe.

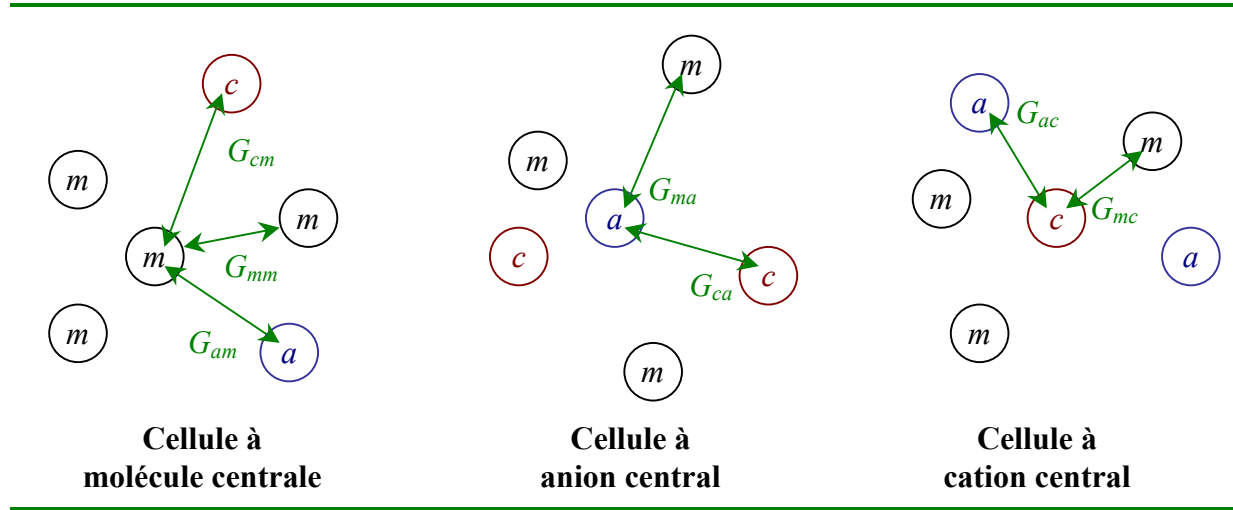


Figure 4-2 : Les différents types de cellules considérées dans le modèle de Chen et al.¹¹⁰.

A partir de ces hypothèses, le terme courte distance de l'expression de l'énergie de Gibbs d'excès est défini par :

$$\left(\frac{G^e}{RT} \right)_{\text{NRTL}} = \sum_m x_m \frac{\sum_j x_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k x_k G_{km}} + \sum_c x_c \sum_{a'} \left[\frac{x_{a'}}{\sum_{a''} x_{a''}} \cdot \frac{\sum_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k x_k G_{kc,a'c}} \right] + \sum_a x_a \sum_{c'} \left[\frac{x_{c'}}{\sum_{c''} x_{c''}} \cdot \frac{\sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k x_k G_{ka,c'a}} \right]$$

$$\text{avec } G_{jm} = \exp(-\alpha_{jm} \tau_{jm})$$

$$G_{jc,a'c} = \exp(-\alpha_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}) \quad (4-15)$$

$$\text{et } \tau_{jc,a'c} = \tau_{cm} - \tau_{ca',m} + \tau_{m,ca'}$$

Le terme de Debye et Hückel utilisé dans ce modèle est analogue à celui modifié par Pitzer (expression 4-10). Par contre, il n'est pas nécessaire, dans le cas présent, d'introduire une contribution de Born, car les interactions ion-ion et ion-molécule sont prises en compte dans la contribution à courte distance. Ce modèle a été appliqué à un nombre important de solutions électrolytiques, incluant les représentations des coefficients d'activité moyens de solutions d'électrolytes forts concentrées, des coefficients osmotiques de solutions de mélanges d'électrolytes et d'électrolytes faibles. Mock et al.¹¹² (1986) étendent ce modèle pour modéliser les effets de sels sur les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide de solutions d'électrolytes, en mélange de solvant, jusqu'à la saturation en sel. Ils ne prennent pas en compte, dans cette approche, la contribution de Debye et Hückel. Scaufaire et al.¹¹³ (1989) ajoutent une contribution de Born à l'expression de G^e , afin de calculer à la fois les propriétés des électrolytes et des molécules en mélange de solvant. Ce terme correspond à l'enthalpie libre nécessaire pour transférer un ion à dilution infinie dans le mélange de solvant, dans une solution à dilution infinie dans l'eau pure. Il est exprimé par :

$$\left(\frac{G^e}{RT}\right)_{\text{BORN}} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} \quad (4-16)$$

Il faut remarquer que Cruz et Renon¹⁰⁹, comme Scaufaire et al.¹¹³, utilisent une expression analogue du terme de Born, mais dans des contextes différents. Alors que Scaufaire et al.¹¹³ introduisent l'expression (1-16) afin d'effectuer un changement d'état de référence, le terme de Born utilisé par Cruz et Renon¹⁰⁹ prend en compte l'essentiel des interactions à courte distance.

Le modèle de Chen est un des modèles les plus utilisés dans le cadre d'applications très variées. Cependant, l'utilisation de ce modèle peut s'avérer fastidieuse, parce que les paramètres de cette équation peuvent être difficiles à déterminer, du fait des fortes corrélations qui peuvent les relier. Ainsi, plusieurs séries de paramètres peuvent être obtenues par ajustement du modèle aux données expérimentales.

Kolker et Pablo¹¹⁴ (1995) proposent une approche prédictive pour évaluer les énergies d'interaction G_{ij} et G_{ii} , à partir des données expérimentales issues de la littérature de l'enthalpie libre de formation des composés purs d'une part, et à dilution infinie d'autre part. Cette démarche a été appliquée avec succès à de nombreux systèmes binaires simples, les résultats prédits paraissant tout à fait en accord avec les données expérimentales.

Abovsky et al.¹¹⁵ (1998) ont modifié le modèle de Chen, en introduisant une dépendance en concentration dans les paramètres d'interaction τ du modèle NRTL, pour permettre d'étendre la capacité de ce modèle à représenter la non-idéalité des solutions d'électrolyte concentrées. Ils introduisent cette dépendance en admettant que la composition locale est modifiée à forte concentration et en ajoutant les lois suivantes à la description de la structure de la phase liquide :

- à forte concentration, le rapport du nombre de molécules sur celui d'ions devient faible, et la probabilité pour un ion d'être entouré par des ions de charge opposée devient significative,
- la quantité d'ions présents autour d'un ion central varie avec la concentration de l'électrolyte,
- l'énergie d'interaction entre l'ion central et les ions qui l'entourent est modifiée par le nombre d'ions alentour,
- pour simplifier, l'effet de multi-ions dans la composition locale est supposé être une fonction linéaire du solvant, supposé quant à lui être de l'eau.

Ils écrivent alors leurs paramètres d'interaction sous la forme :

$$\tau_{m,ca} = C_{m,ca} + \frac{D_{m,ca}}{T} + E_{m,ca} \cdot \left[\frac{(T_r - T)}{T} + \ln \left(\frac{T_r}{T} \right) \right] + F_{m,ca} X_w \quad (4-17)$$

où C, D, E et F sont les paramètres ajustables, D et E représentant la dépendance en température, et F celle relative à la concentration.

Abovsky et al.¹¹⁵ ont ajusté leurs corrélations à partir des données de coefficient moyen d'activité ionique de 38 électrolytes aqueux concentrés, couvrant le domaine de 0 à 20 mol.l⁻¹, à 25°C. Leurs résultats prouvent que la dépendance en concentration des paramètres peut grandement améliorer la capacité du modèle NRTL-électrolyte dans la représentation de la non-idéalité des solutions d'électrolyte concentrées.

En 1999, Jaretun et Aly¹¹⁶ ont développé un nouveau modèle de représentation de l'énergie de Gibbs pour les solutions d'électrolyte, basé sur le modèle NRTL-électrolyte de Chen. Leur modèle comprend 4 paramètres ajustables par système binaire électrolyte-solvant, et une

nouvelle expression de la composition locale, comportant un terme de correction d'énergie, introduit empiriquement. Ils ont testé et validé leur modèle pour 163 systèmes d'électrolyte aqueux à 25°C, en utilisant les données de coefficient d'activité moyen de la littérature et de coefficients osmotiques. Leur modèle donne de meilleurs résultats que le modèle de Chen classique, pour l'ensemble des systèmes considérés, ce qui est normal puisque leur modèle comporte plus de paramètres.

Jaretun et Aly¹¹⁶ écrivent l'énergie d'excès de Gibbs sous la forme classique de deux termes, l'un représentant les interactions à longues distances, l'autre les interactions courtes distances. L'écriture du terme d'interaction électrostatique longues distances est identique à celle proposée par Chen et al.¹¹⁰, c'est-à-dire la formule Pitzer-Debye-Hückel écrite en fraction molaire. Pour ce qui est du terme courtes distances, ils reprennent le modèle de composition locale, proposé par Chen et al.¹¹⁰, mais y introduisent un terme empirique $\omega_{ji,ki}$ de correction d'énergie, soit :

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki} + \omega_{ji,ki})$$

$$\text{avec } \tau_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT}$$

$$\text{et } \omega_{ji,ki} = \frac{\kappa_{ji} - \kappa_{ki}}{RT}$$
(4-18)

En conclusion, le modèle NRTL-électrolyte peut être appliqué à pratiquement tout le domaine de concentration, alors que celui de Pitzer est généralement applicable aux électrolytes de concentrations limitées (limite de molalité de l'ordre de 6 mol.kg⁻¹ de solvant). Cependant, comme le soulignent Liu et Watanasiri¹¹⁷ (1999), pour des systèmes fortement non-idéaux aux fortes concentrations (tels que LiBr-H₂O ou CaCl₂-H₂O), le modèle NRTL-électrolyte doit être modifié par l'ajout de paramètres dépendant de la concentration.

Le modèle UNIQUAC-électrolyte.

Le modèle UNIQUAC (UNiversal Quasi-chemical Activity Coefficient) est également fondé sur la théorie de composition locale. Il a été développé par Abrams et Prausnitz¹¹⁸ (1975) pour modéliser les propriétés thermodynamiques de solutions de non-électrolyte. Il a ensuite été étendu par Christensen et al.¹¹⁹ (1983), et par Sander et al.¹²⁰ (1986), à la représentation de solutions d'électrolytes forts, en solution aqueuse et en mélange de solvants. L'expression de l'enthalpie libre d'excès utilisée fait intervenir un terme de type Pitzer-Debye-Hückel (1-10), pour représenter les interactions à longues distances entre espèces ioniques, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC, relatif aux interactions courtes distances entre toutes les espèces de la solution. La contribution « UNIQUAC » s'écrit elle-même sous forme d'une somme de deux termes :

- un terme combinatoire prenant en compte les différences de taille entre particules

$$\left(\frac{G^e}{RT} \right)_{\text{UNIQUAC Combinatoire}} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad \text{avec} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

$$\text{et} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j}$$
(4-19)

où r_i et q_i sont les paramètres de taille du corps pur, respectivement le volume et l'aire de la surface ;

- un terme résiduel prenant en compte les interactions entre les diverses espèces, sous forme d'un terme de composition locale

$$\left(\frac{G^e}{RT} \right)_{\text{UNIQUAC Résiduel}} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{ji} \right) \quad (4-20)$$

avec $\psi_{ji} = \exp \left(\frac{-a_{ji}}{T} \right)$ et $a_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$

où u_{ji} et u_{ii} sont des paramètres d'énergie d'interaction, constituant les paramètres binaires du modèle.

L'extension du modèle UNIQUAC aux solutions d'électrolytes est née de la volonté de rendre compte de l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres liquide-vapeur de solvants purs et de mélanges de solvants. Christensen et al.¹¹⁹ aboutissent à une représentation satisfaisante des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques et de l'activité de l'eau, dans des solutions binaires d'électrolytes forts. Cependant, à forte concentration en sel, ils ont dû ajouter à l'expression du G^e un terme de type Guggenheim (voir Guggenheim et Turgeon¹⁰⁰), pour améliorer leur modélisation des données expérimentales. Les travaux de Skjold-Jorgensen et al.¹²¹ (1982) ont montré que le modèle UNIQUAC permet de rendre compte des écarts à l'idéalité de solutions fortement non-idéales seulement si l'on introduit, pour le paramètre a_{ij} , une dépendance en concentration. Sander et al.¹²⁰ (1986) appliquent donc ce type de dépendance aux paramètres d'interaction entre ions et espèces moléculaires, pour étendre le modèle aux solutions de sels en mélange de solvants. Dans leur approche, les paramètres a_{im} du modèle sont spécifiques à chaque ion et aucun paramètre ternaire n'est introduit. Les résultats en mélange de solvants semblent moins satisfaisants. En effet, même s'ils parviennent à représenter l'effet de sel sur la composition de la phase vapeur d'un mélange eau - alcool, les pressions et les températures sont alors calculées avec une déviation plus importante (écart relatif moyen compris entre 2,5 et 5% sur la pression), notamment à forte concentration en sel. L'écart quadratique moyen relatif aux coefficients d'activité du solvant atteint 10% dans le cas des systèmes ternaires eau-alcool-sel. Les performances du modèle peuvent être accrues en introduisant une corrélation, traduisant la variation des paramètres ioniques en fonction de la composition du solvant.

La mise en œuvre du modèle UNIQUAC-électrolyte nécessite l'utilisation du grand nombre de paramètres binaires, pouvant dépendre de la concentration, mais aussi l'estimation de deux paramètres de taille par espèce (le volume et l'aire de la surface). Sander et al.¹²⁰ (1986) corrélaient les paramètres anioniques à leur diamètre, mais le volume et l'aire de la surface des cations doivent alors être ajustés pour représenter correctement les données expérimentales.

En 1993, Lu et Maurer¹²² décomposent également l'expression du G^e en un terme de Debye et Hückel et un terme UNIQUAC. Ils remarquent que la plupart des modèles ne sont pas utilisables pour des systèmes concentrés. En effet, ces modèles ne parviennent généralement pas à prendre en compte le changement de solvation des ions à forte concentration. Lu et Maurer¹²² développent alors un nouveau modèle en ajoutant un terme chimique de solvation des ions (équilibre de solvation), au terme physique d'interaction entre espèces (équation de composition locale). Une solution d'électrolyte est vue, dans cette approche, comme un mélange de molécules de solvant, d'ions libres et d'ions solvatés, ce qui a pour conséquence directe d'augmenter considérablement le nombre de paramètres à ajuster

dans le terme UNIQUAC. Ainsi, la modélisation d'une solution contenant un électrolyte fort nécessite l'ajustement de 12 paramètres de composants purs (tailles ioniques solvatées ou non, constantes de solvation) et 20 paramètres d'interaction binaire anion-cation. Lu et Maurer¹²² réussissent à réduire, moyennant quelques hypothèses, ce nombre de paramètres à 3 de taille et 2 d'interaction et parviennent ainsi à représenter les coefficients d'activité moyens et les coefficients osmotiques de solutions simples et de mélanges d'électrolytes jusqu'à de très fortes molalités en sel (jusqu'à 26 mol.kg^{-1} et à 6 mol.kg^{-1} respectivement). Ils obtiennent, par cette approche, une déviation standard de 1,8% en considérant les coefficients osmotiques de 8 systèmes très concentrés en sel, alors que Kim et Frederick¹²³ (1988), utilisant un modèle de type Pitzer, atteignent au mieux une déviation de 4,5%.

4.1.1.2.2 Les modèles d'équation d'état.

Tous les modèles de phase liquide précédents s'appliquent aisément pour donner une représentation convenable des propriétés d'excès des solutions d'électrolyte. Cependant, l'ajout de termes sans base théorique à la contribution de Debye et Hückel entraîne un manque de sens physique des paramètres du modèle, et donc une difficulté à les décorréler.

En réponse à ces critiques, et à partir de 1980, les modèles d'équation d'état ont été développés. Ils sont basés sur l'expression de l'énergie d'Helmoltz du système, tirée de la thermodynamique statistique, et fournissent ainsi une description théorique plus satisfaisante des interactions entre particules, en prenant en compte les interactions électrostatiques, mais aussi les interactions à courtes distances. Ce formalisme d'équation d'état permet la représentation de la phase liquide ainsi que de la phase vapeur, l'utilisation de la constante d'Henry s'avérant alors inutile pour calculer les équilibres liquide-vapeur. De plus, l'influence de la pression est naturellement prise en compte, et contrairement aux modèles de phase liquide, il n'est pas nécessaire d'ajouter un terme de type correction de Poynting pour représenter les systèmes à forte pression. Enfin, les équations d'état s'appliquent aussi dans le domaine supercritique.

L'équation d'état de Raatschen et al.¹²⁴ (1987), fondée sur une expression de l'énergie libre de Helmholtz, en fonction de la température, de la densité et de la composition, comprend six termes, dont :

- ♦ un terme d'interactions attractives dérivant d'un potentiel de Lennard-Jones, soient le diamètre ionique et un paramètre d'énergie par ion,
- ♦ un terme électrolytique de type Pitzer-Debye-Hückel d'interactions longues distances,
- ♦ un terme de type Pitzer, limité au développement au second ordre, pour la prise en compte des interactions à courtes distances entre espèces ioniques, soient trois paramètres binaires par électrolyte,
- ♦ un terme de Born.

Ce modèle a été développé pour représenter les solutions d'électrolyte en mélange de solvants, et donne pour ces systèmes de bonnes représentations des pressions de vapeur et des coefficients osmotiques.

En 1987, Copeman et Stein¹²⁵ développent l'énergie libre d'Helmoltz en considérant :

- ♦ un terme répulsif de type sphère dure,
- ♦ un terme d'interactions à longues distances, issue de l'approximation MSA,
- ♦ un terme attractif, d'interactions entre espèces ioniques ou moléculaires.

L'ajustement d'un seul paramètre binaire permet d'obtenir une bonne représentation des propriétés d'excès de solutions peu concentrées, et un second s'avère nécessaire pour des solutions très concentrées.

Jin et Donohue^{126, 127, 128} (1988) expriment l'énergie d'Helmoltz en décrivant toutes les forces présentes au sein d'une solution d'électrolyte. Parmi les dix termes qui composent cette expression complexe, on peut relever trois types principaux de contributions :

- ♦ les interactions coulombiennes entre espèces ioniques,
- ♦ les interactions à courtes distances, sous forme de six termes représentant les interactions attractives (dispersives suivant Lennard-Jones, molécule-molécule entre deux dipôles, entre deux quadripôles, entre un dipôle et un quadripôle, et dipôle induit-dipôle entre une molécule et un ion) et les interactions répulsives,
- ♦ les interactions ion-molécule (mais aussi charge-dipôle et charge-dipôle induit).

L'optimisation de ce modèle implique l'ajustement d'un seul paramètre binaire par couple anion-cation. En général, le diamètre ionique est fixé au diamètre de Pauling et seuls certains cas nécessitent l'utilisation du diamètre hydraté. Ce modèle a été validé par le calcul des coefficients d'activité de 50 électrolytes forts en solution aqueuse, en donnant de meilleurs résultats que les différents modèles usuels à un ou deux paramètres par sel. Seul le modèle de Pitzer à trois paramètres semble plus performant. Par cette approche, Jin et Donohue¹²⁷ (1988) ont modélisé de façon prédictive les équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes d'électrolytes faibles volatiles en solution aqueuse, sur un large domaine de pression.

En 1989, Harvey et Prausnitz¹²⁹ modélisent la solubilité de nombreux composés en solution aqueuse d'électrolyte à haute pression, à l'aide d'une équation d'état. Ils précisent que seuls Jin et Donohue¹²⁶ (1988) ont obtenu des résultats acceptables pour la représentation de systèmes contenant des gaz dissous dans le domaine des fortes pressions.

Ce modèle ne comprend que trois termes :

- ♦ un terme de Lennard-Jones,
- ♦ un terme de type contribution de Born, correspondant au travail nécessaire pour charger un ion en solution,
- ♦ un terme d'interactions à longues distances entre deux espèces chargées, issu de l'application de l'approximation MSA à un modèle primitif.

Dans le cas d'un électrolyte fort, l'ajustement ne s'effectue que sur le paramètre d'énergie eau-ion du potentiel de Lennard-Jones, les autres étant estimés d'après les propriétés physiques des ions (polarisabilité, diamètre cristallin, etc.)

Simon et al.¹³⁰ (1991) considèrent une équation d'état classique de non-électrolyte de type Redlich-Kwong-Soave et y ajoutent deux contributions ioniques (une partie Debye et Hückel déduite de Pitzer et un terme de Born). Ce modèle a été appliqué avec succès aux systèmes d'électrolytes forts dans l'eau et en mélange de solvants, et d'électrolytes faibles dans l'eau.

Le Tableau 4-1 montre que les modèles déduits d'une description plus théorique des interactions entre espèces nécessitent un nombre inférieur de paramètres. Ainsi, alors que l'application de la majeure partie des équations d'état que nous avons présentées nécessite d'ajuster un seul paramètre par électrolyte fort, les modèles de phase liquide font intervenir entre 2 et 5 paramètres par sel.

<i>Modèle</i>	<i>Description des systèmes étudiés</i>	<i>Type de données régressées</i>	<i>Nombre de paramètres par paire anion-cation</i>
Pitzer ^{102, 103, 104} (1973, 1974) <i>Pitzer</i>	nombreux systèmes, jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient osmotique coefficient d'activité moyen	3 paramètres 4 pour les solutions concentrées
Chen et al. ^{110, 111} (1982, 1986) <i>NRTL-électrolyte</i>	jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient osmotique coefficient d'activité moyen	2 paramètres
Ball et al. ^{98, 99} (1985) <i>MSA-électrolyte</i>	métaux alcalins et alcalino-terreux avec hydroxyde, nitrate, halogénure, acétate et perchlorate, jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient osmotique	1 paramètre (en considérant des corrélations)
Copeman et Stein ¹²⁵ (1987) <i>Équation d'état</i>	13 systèmes dont métaux alcalins et ion ammonium avec halogénure, sulfate et nitrate.	coefficient d'activité moyen	1 paramètre 2 pour les solutions concentrées
Jin et Donohue ^{126, 127} (1988) <i>Équation d'état – MSA</i>	50 systèmes d'électrolytes forts jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient d'activité moyen	1 paramètre
Harvey et Prausnitz ¹²⁹ (1989) <i>Équation d'état</i>	métaux alcalins et alcalino-terreux avec des ions halogénures, jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient osmotique	1 paramètre
Clegg et Pitzer ¹⁰⁷ (1992) <i>Pitzer</i>	nitrate et chlorure de sodium et de potassium acide nitrique et acide chlorhydrique, jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient d'activité moyen	4 paramètres
Lu et Maurer ¹²² (1993) <i>UNIQUAC-électrolyte</i>	nitrate, sulfate et hydroxyde de métaux alcalins et alcalino-terreux. (48 sels), jusqu'à 26 mol.kg ⁻¹ (NH ₄ NO ₃)	coefficient osmotique coefficient d'activité moyen	5 paramètres (3 par ion, 2 par paire)
Fürst et Renon ¹³⁷ (1993) <i>Équation d'état</i>	sels composés de 15 anions et 10 cations différents, jusqu'à 6 mol.kg ⁻¹	coefficient osmotique coefficient d'activité moyen	de 0 à 3 paramètres

Tableau 4-1 : Récapitulatif des différents modèles utilisés pour représenter les propriétés de solutions aqueuses simples d'électrolyte fort à 25°C.

4.1.2 Les modélisations de solutions aqueuses d'acide sulfurique présentes dans la littérature.

Rard et al.¹³¹ (1976) utilisent une équation semi-empirique, pour représenter les coefficients osmotiques de solutions aqueuses d'acide sulfurique de 0,1 à 27,7 mol.kg⁻¹ à 25°C. Les 174 points expérimentaux (coefficients osmotiques déduits de données de pressions de vapeur, de vapeurs isopièstiques et de forces électromotrices) ont été modélisés par une équation du type :

$$\Phi = 1 - \left(\frac{A}{3} \right) \cdot m^{1/2} + \sum_i A_i m^{\tau_i} \quad \text{avec } A = 4,0743 \quad (4-21)$$

Cette expression est équivalente à la loi limite de Debye et Hückel combinée à une série de puissances de la molalité apparente en H₂SO₄. Ils ont montré qu'un minimum de 7 coefficients polynomiaux (soient 14 paramètres) était nécessaire, pour pouvoir représenter correctement les données expérimentales sur tout le domaine de composition, avec une déviation standard de 0,5% en dessous de 5 mol.kg⁻¹ et de 0,3% entre 5 et 27,7 mol.kg⁻¹. En 1983, Rard¹³² complète cette étude, avec la même équation, mais en utilisant de nouvelles mesures de coefficients osmotiques de solution aqueuse d'acide sulfurique à 25°C, sur le domaine de 0,35 à 4,36 mol.kg⁻¹.

En 1977, Pitzer et al.¹³³ ont développé et optimisé des équations thermodynamiques pour les systèmes d'électrolytes forts totalement dissociés, basées sur l'hypothèse de la seule présence des espèces ioniques en solution. Ils ont ainsi étudié les solutions aqueuses d'acide sulfurique dans le domaine de 0 à 6 mol.kg⁻¹, en traitant aussi bien des données d'enthalpie que des coefficients osmotiques et d'activité, et en ne considérant que les espèces ioniques H₃O⁺, HSO₄⁻ et SO₄²⁻ en solution, issus de la totale dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau. Ils ont établi des relations entre les propriétés de l'acide sulfurique dans ces solutions et celles de l'acide pur.

Ils ont rencontré de plus grandes difficultés pour modéliser ce système, par rapport à l'acide phosphorique, pris en exemple dans leur précédente publication (Pitzer et Silvester¹⁰⁵ 1976). Selon eux, la charge importante que comporte l'ion sulfate et les variations conséquentes qu'elle induit sur son coefficient d'activité, sont à l'origine de ces difficultés.

Leur étude s'appuie sur le modèle de Pitzer, tel qu'il a été présenté en 1973, et fait intervenir 19 paramètres différents pour décrire ce système aux températures proches de 25°C. Ils ont choisi d'optimiser ces paramètres en fixant à différentes valeurs la seconde constante d'équilibre K_{d2} à 25°C, et en faisant varier les 18 autres. Le meilleur résultat a été obtenu en prenant K_{d2} = 0,0105 mol.kg⁻¹ à 25°C. L'importance du paramètre d'interaction ionique $\beta_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{HSO}_4^-}^{(0)}$ qu'ils donnent, témoigne du poids de cette interaction par rapport aux autres dans ce domaine de concentration.

Clegg et al.¹³⁴ (1994) utilisent le modèle de Pitzer sous sa forme étendue, en faisant intervenir le coefficient du Viriel d'ordre trois dans les termes d'interaction ionique. Ils appliquent ce modèle au système H₂O – H₂SO₄ dans le domaine de concentration nominale de 0 à 6,1 mol.kg⁻¹, et pour des températures comprises entre 0 et 55°C. Ils ont traité ce système comme un mélange H₃O⁺ – HSO₄⁻ – SO₄²⁻ – H₂O, c'est-à-dire en considérant que l'électrolyte fort se dissocie totalement en solution, en utilisant la constante de dissociation de l'ion hydrogensulfate présente dans la littérature ($K_{a2} = 0,01050 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 25°C, comme Pitzer et al.¹³³). Pour optimiser leurs paramètres, ils se sont servi d'un ensemble de données expérimentales variées, comprenant des activités, des coefficients osmotiques, des pressions de vapeur, des forces électromotrices, des enthalpies, des capacités calorifiques et des données de composition chimique à différentes températures. Ce sont les premiers à intégrer des mesures de composition dans leurs bases de données régressées.

Ils utilisent les interactions ioniques cation-anion ($\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $C_{ca}^{(0)}$ et $C_{ca}^{(1)}$, fonctions de la température), mais les interactions entre espèces ioniques et moléculaires ne sont pas nécessaires, selon eux. Ils optimisent ainsi 36 paramètres (10 paramètres différents et leurs dépendances en température) pour modéliser ce système.

En 1996, Hachimi et al.¹³⁵ ont montré qu'il était possible de représenter les propriétés d'excès (coefficient osmotique) et les concentrations des espèces ioniques à 25°C, à l'aide d'une version tronquée du modèle de Pitzer à 6 paramètres d'interaction. Leur modélisation du mélange binaire H₂O – H₂SO₄ est fiable pour une concentration nominale en acide sulfurique comprise entre 0 et 27 mol.kg⁻¹, c'est-à-dire jusqu'à la concentration critique de 27,34 mol.kg⁻¹ en H₂SO₄ ($x_{H_2SO_4} = 0,33$) au delà de laquelle le solvant n'est plus aqueux, contrairement aux autres publications utilisant le modèle de Pitzer pour lesquelles la limite de validité se situe toujours aux environs de 6 mol.kg⁻¹. L'optimisation des 6 paramètres ($\beta_{H_3O^+,HSO_4^-}^{(0)}$, $\beta_{H_3O^+,SO_4^{2-}}^{(0)}$, $\beta_{H_3O^+,HSO_4^-}^{(1)}$, $\beta_{H_3O^+,SO_4^{2-}}^{(1)}$, $C_{H_3O^+,HSO_4^-}$ et $C_{H_3O^+,SO_4^{2-}}$) est effectuée en considérant simultanément des données de coefficient osmotique et des données de composition des sulfates. Leur étude insiste sur le fait que les précédentes modélisations, basées sur le modèle de Pitzer fortement tronqué et n'utilisant que 4 paramètres d'interaction ionique ($\beta_{H_3O^+,SO_4^{2-}}^{(1)} = 0$ et $C_{H_3O^+,HSO_4^-} = 0$), donnent des résultats médiocres au delà de 6 mol.kg⁻¹ pour les coefficients osmotiques, et dès 3 mol.kg⁻¹ pour les données de concentrations. Le modèle de Pitzer à quatre termes ne permet de représenter les propriétés des mélanges H₂O – H₂SO₄ que dans un domaine de concentration très restreint, et si l'on désire couvrir un plus large domaine, l'utilisation des termes $\beta_{H_3O^+,SO_4^{2-}}^{(1)}$ et $C_{H_3O^+,HSO_4^-}$ est nécessaire.

En 1981, Staples¹³⁶ fournit une évaluation critique du coefficient osmotique, qui est une mesure de l'activité du solvant, du coefficient d'activité moyen, qui est une mesure de l'activité des solutés, et de l'énergie d'excès de Gibbs, qui n'est autre qu'une relation entre les deux précédentes. Il modélise ces grandeurs en les exprimant sous forme de fonctions de puissances de la racine carrée de la molalité, à l'aide de 9 paramètres, selon les expressions :

$$\ln(\gamma) = \sum_{j=1}^9 B_j m^{j/2} \quad (4-22)$$

$$\Phi = 1 + \sum_{j=1}^9 \left(\frac{j}{j+2} \right) \cdot B_j m^{j/2} \quad (4-23)$$

$$\Delta G^{\text{ex}} = \nu m R T \sum_{j=1}^9 \left(\frac{j}{j+2} \right) \cdot B_j m^{j/2} \quad (4-24)$$

L'optimisation des paramètres a été effectuée à partir des deux premières équations et en appliquant la méthode des moindres carrés, sur un choix de 510 données expérimentales de la littérature et couvrant le domaine de 0 à 28 mol.kg⁻¹, à 25°C. Contrairement à Rard et à Pitzer, Staples n'utilise pas de terme de Debye et Hückel, et a choisi cette équation empirique de manière à couvrir pour le mieux l'ensemble du domaine de concentration, à partir des mesures expérimentales les plus variées possibles.

Le Tableau 4-2 reprend de manière synthétique la description de ces approches antérieures visant la modélisation du système binaire H₂O – H₂SO₄.

Les corrélations empiriques proposées par Rard et al.¹³¹ et par Staples¹³⁶, reliant les données expérimentales aux molalités apparentes en H₂SO₄, ne permettent pas de prendre en compte les équilibres chimiques et donc les répartitions réelles des espèces chimiques présentes en solution. Pitzer et al.¹³³ donnent une représentation plus réaliste du système H₂O – H₂SO₄ en faisant l'hypothèse de la dissociation totale de l'électrolyte, mais leur étude ne couvre qu'un étroit domaine de concentration (inférieure à 6 mol.kg⁻¹), à température ambiante.

Seuls Clegg et al.¹³⁴, puis Hachimi et al.¹³⁵, ont repris cette approche en tenant compte des données de composition et en essayant d'étendre le domaine de validité du modèle. Ainsi, Clegg et al.¹³⁴ sont restés dans un domaine de concentration restreint, mais ont apporté une extension en température jusqu'à 55°C, au prix d'un grand nombre de paramètres. Hachimi et al.¹³⁵, quant à eux, ont étendu le domaine à 27 mol.kg⁻¹, mais ils n'ont pas étudié les variations des paramètres en température.

En conclusion, il apparaît que les différents modèles disponibles dans la littérature ne permettent pas la modélisation des solutions industrielles concentrées à hautes températures, telle que l'étude des solutions de H₂O – H₂SO₄ – TiOSO₄ nous l'impose. La mise au point d'une nouvelle modélisation du système H₂O – H₂SO₄ s'avère donc nécessaire, pour répondre aux exigences de notre étude en terme de concentrations et de températures.

<i>Modèle</i>	<i>Description des systèmes étudiés</i>	<i>Type de données régressées</i>	<i>Nombre de paramètres</i>
Rard et al. ¹³¹ (1976) <i>équation semi-empirique</i>	mélange apparent $H_2O - H_2SO_4$ de 0,1 à 27,7 mol.kg ⁻¹ , 25°C	coefficient osmotique	14 paramètres
Pitzer et al. ¹³³ (1977) <i>Pitzer</i>	dissociation totale mélange $H_3O^+ - HSO_4^- - SO_4^{2-} - H_2O$ de 0 à 6 mol.kg ⁻¹ , proche de 25°C	enthalpie coefficient osmotique coefficient d'activité moyen	8 paramètres à 25°C 19 paramètres en température
Staples ¹³⁶ (1981) <i>développement en puissances de $m^{1/2}$</i>	mélange apparent $H_2O - H_2SO_4$ de 0 à 28 mol.kg ⁻¹ , 25°C	coefficient osmotique coefficient d'activité moyen énergie d'excès de Gibbs	9 paramètres
Rard ¹³² (1983) <i>équation semi-empirique</i>	mélange apparent $H_2O - H_2SO_4$ de 0,35 à 4,36 mol.kg ⁻¹ , 25°C	coefficient osmotique	14 paramètres
Clegg et al. ¹³⁴ (1994) <i>Pitzer forme étendue</i>	dissociation totale mélange $H_3O^+ - HSO_4^- - SO_4^{2-} - H_2O$ de 0 à 6,1 mol.kg ⁻¹ , de 0 à 55°C	pression de vapeur enthalpie de dilution force électromotrice capacité calorifique coefficient osmotique composition	10 paramètres à 25°C 36 paramètres en température
Hachimi et al. ¹³⁵ (1996) <i>Pitzer forme tronquée</i>	dissociation totale mélange $H_3O^+ - HSO_4^- - SO_4^{2-} - H_2O$ de 0 à 27 mol.kg ⁻¹ , 25°C	coefficient osmotique composition	6 paramètres

Tableau 4-2 : Récapitulatif des différents modèles utilisés pour représenter le système $H_2O - H_2SO_4$.

4.2 Définition du modèle utilisé pour représenter le système H₂O - H₂SO₄.

Pour modéliser correctement le système H₂O – H₂SO₄, nous avons suivi l'approche de Fürst et Renon¹³⁷ (1993) pour la représentation des solutions d'électrolyte. Ils considèrent la combinaison d'une forme simplifiée des termes longue distance de Planché et Ball avec le terme répulsif et la contribution courte distance du modèle Redlich-Kwong-Soave-EOS, modifié par Schwartzenzuber et al.¹³⁸ (1989). Comme le font remarquer Loehe et Donohue¹³⁹ (1997) dans leur revue des avancées de la modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes aqueux d'électrolyte fort, ce modèle présente une possibilité de prédictivité et un très bon agrément des représentations avec les données expérimentales (déviations de moindre carré de 2 à 6% dans le domaine de 0 à 6 mol.kg⁻¹). L'équation d'état qu'ils utilisent a été développée à partir d'une expression de l'énergie libre molaire d'Helmoltz $a(T, V, x_i)$, comportant une partie non-électrolytique et une partie relative aux espèces ioniques, soit :

$$\left[\frac{a - a^0}{RT} \right] = \underbrace{\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{ATT}} + \left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{REP}}}_{\text{Contribution non électrolytique}} + \underbrace{\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{SOLV}} + \left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{LD}}}_{\text{Contribution électrolytique}} \quad (4-25)$$

où a^0 représente l'énergie libre molaire standard.

4.2.1 Description de la contribution non-électrolytique.

La contribution non-électrolytique, issue d'une équation d'état cubique classique, est similaire à celle employée par Schwartzenzuber et al.¹³⁸ (1989). Elle est dite du type RKS-Schwartzenzuber, car c'est une modification de l'équation cubique de Redlich-Kwong-Soave. Elle comporte un terme répulsif (_{REP}) et un premier terme attractif (_{ATT}) à courte portée :

$$\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{REP}} = \sum_k x_k \ln \left[\frac{x_k RT}{P_0 \cdot (v - b)} \right] \quad (4-26)$$

où la sommation s'effectue sur l'ensemble des espèces (moléculaires ou ioniques), et

$$\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{\text{ATT}} = \frac{a^{\text{ATT}}}{RT \cdot (b + c)} \cdot \ln \left[\frac{v + c}{v + b + 2c} \right] \quad (4-27)$$

où v représente le volume molaire de la solution.

Dans ces expressions, b représente le covolume de la solution. C'est la somme de deux lois de mélange spécifiques aux espèces moléculaires et ioniques :

$$b = \sum_{\text{molécules}} x_s b_s + \sum_{\text{ions}} x_i b_i \quad (4-28)$$

Les covolumes relatifs aux espèces moléculaires sont exprimés à partir des propriétés critiques par :

$$b_s = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (4-29)$$

où P_c et T_c sont les coordonnées critiques (pression et température) de l'espèce.

Le terme c est un paramètre de translation de volume, permettant d'étendre cette équation d'état à la représentation des densités. En effet, Schwartzentruber et al.¹³⁸ (1989) ont inclus ce terme de translation de volume, issu de l'approche de Peneloux et al.¹⁴⁰ (1982), pour que l'équation d'état de type RKS reproduise plus précisément le volume molaire du liquide. Si l'on ne désire pas représenter les densités des systèmes étudiés, on peut ne pas prendre en compte de translation de volume.

a^{ATT} est un paramètre de mélange dépendant des paramètres d'énergie des molécules a_s . Ce paramètre de corps pur est défini selon l'expression donnée par Schwartzentruber et al.¹³⁸ (1989), pour représenter des composés polaires :

$$a_s = \frac{1}{9 \cdot (2^{1/3} - 1)} \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (4-30)$$

où $\alpha(T_r)$ est une fonction de la température réduite ($T_r = T/T_c$), du facteur acentrique ω et de paramètres polaires p_1 , p_2 et p_3 suivant :

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + m(\omega) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) - p_1 \cdot (1 - T_r) (1 + p_2 T_r + p_3 T_r^2) \quad (4-31)$$

$m(\omega)$ est une fonction universelle du facteur acentrique, donnée par la corrélation de Graboski-Daubert :

$$m(\omega) = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2 \quad (4-32)$$

Les expressions de a_s et b_s sont semblables à celles utilisées dans l'équation cubique originale de Redlich-Kwong en 1949. Le coefficient α est ici une extension de celui déjà modifié par Soave en 1972.

4.2.2 Description de la contribution électrolytique.

La contribution électrolytique correspond aux deux derniers termes de l'équation d'état. On y identifie un terme d'interaction à courte distance faisant intervenir les espèces ioniques (SOLV), et un terme représentant les interactions coulombiennes à longue distance (LD).

Le terme d'interaction à courte distance prend en compte les interactions entre deux ions, mais aussi entre un ion et une molécule. Il décrit essentiellement les interactions de solvation, et fait intervenir les paramètres binaires W_{ij} :

$$\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{SOLV} = - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j W_{ij}}{v(1 - \xi_3)} \quad (4-33)$$

où

au moins i ou j est un ion,

le paramètre W_{ij} est symétrique, soit $W_{ij} = W_{ji}$,

la variable ξ_3 est fonction des diamètres σ_i des différentes espèces selon :

$$\xi_3 = \frac{\mathcal{N}\pi}{6} \sum_i \frac{x_i \sigma_i^3}{v}, \text{ la sommation se faisant sur l'ensemble des espèces.}$$

Ce terme est une forme simplifiée de celui introduit dans le modèle MSA de Ball et al.⁹⁸ (1985), et fait intervenir les paramètres d'interaction W_{ij} et les diamètres σ_i .

Le terme d'interaction longue distance est aussi issu de l'expression utilisée par Ball et al.⁹⁸ :

$$\left[\frac{a - a^0}{RT} \right]_{LD} = - \frac{e^2 \mathcal{N}}{4\pi\epsilon_0 DRT} \sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\Gamma^3 v}{3\pi \mathcal{N}} \quad (4-34)$$

Le paramètre d'écrantage Γ est obtenu par résolution itérative de l'équation :

$$4 \Gamma^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}}{\epsilon_0 DRT} \sum_i \frac{x_i}{v} (z_i / (1 + \Gamma \sigma_i))^2 \quad (4-35)$$

D est la constante diélectrique de la solution. La loi de Pottel permet de définir la variation de la constante diélectrique du solvant en fonction de la concentration en ions dans la solution, par :

$$D = 1 + (D_s - 1) \cdot \left((1 - \xi_3'') / \left(1 + \frac{\xi_3''}{2} \right) \right) \quad (4-36)$$

avec $\xi_3'' = \frac{\mathcal{N}\pi}{6} \sum_i \frac{x_i \sigma_i^3}{v}$, la somme ne portant ici que sur les espèces ioniques.

La constante diélectrique du solvant D_s est une fonction simple des constantes diélectriques propres de chaque composé moléculaire :

$$D_s = \frac{\sum_m x_m D_m}{\sum_m x_m} = \sum_m \phi_m D_m \quad (4-37)$$

où ϕ_m représente la fraction volumique du composé moléculaire m dans le solvant.

4.2.3 Dénombrement des paramètres.

Dans les expressions précédentes interviennent trois types de paramètres différents : les paramètres de corps purs moléculaires, les paramètres intervenant dans la loi de mélange de l'équation d'état de non électrolyte et les paramètres propres aux espèces ioniques.

Les deux premiers types de paramètres sont ceux d'une équation d'état cubique de type RKS-Schwartzentruber. Le Tableau 4-3 résume l'approche classique adoptée pour déterminer ces paramètres.

Type de paramètre	Méthode d'évaluation
<i>Paramètres moléculaires de corps pur</i>	
paramètre de polarité p_i	ajusté sur des données de pression de vapeur saturante du corps pur
translation de volume c_m	ajusté sur des données de densité liquide du corps pur

Tableau 4-3 : Méthode d'évaluation des paramètres de la contribution non-électrolytique.

La contribution ionique de l'équation d'état introduit un paramètre moléculaire σ_m , correspondant au diamètre de chaque composé moléculaire. La valeur de ce paramètre est soit issue de la littérature, soit évaluée à partir des dimensions des liaisons moléculaires.

Dans le cas d'une solution simple d'électrolyte fort qui ne contient que le solvant comme espèce moléculaire, il faut déterminer les 9 paramètres ioniques intervenant dans le modèle :

- ♦ 2 diamètres caractéristiques σ_c et σ_a ,
- ♦ 2 covolumes ioniques b_c et b_a ,
- ♦ 2 paramètres d'interaction entre ion et solvant W_{c, H_2O} et W_{a, H_2O} ,
- ♦ 3 paramètres d'interaction entre ions W_{cc} , W_{ca} et W_{aa} .

Comme dans tous les modèles d'électrolyte, les paramètres d'interaction W_{cc} et W_{aa} sont négligeables, compte tenu de l'effet de répulsion électrostatique, on a donc $W_{cc} = W_{aa} = 0$. Généralement, on considère la solvation des anions très faible dans le cas de solutions aqueuses, du fait d'un rapport charge sur taille bien plus faible que pour les cations. Il en découle que $W_{a, H_2O} = 0$.

Ainsi, le modèle ne nécessite plus que six paramètres ajustables impliquant les ions. Pour réduire le nombre de paramètres, la relation suivante entre covolume et diamètre ionique est, en général, utilisée pour tous les ions :

$$b_i = \frac{N\pi}{6} \sigma_i^3 \quad (4-38)$$

Selon Fürst et Renon¹³⁷ (1993), l'étude de nombreux systèmes de solutions aqueuses d'électrolyte fort a mis en évidence l'existence de corrélation entre les paramètres b_c , b_a , W_{ca} et W_{c, H_2O} , et les grandeurs caractéristiques de la solvation des ions à dilution infinie dans l'eau.

Ainsi, le covolume des cations est fonction du diamètre de Stokes σ_c^S suivant l'expression linéaire :

$$b_c = \lambda_1 \cdot (\sigma_c^S)^3 + \lambda_2 \quad (4-39)$$

La solvation des anions étant plus faible que celle des cations, la relation précédente peut être transposée pour les anions en utilisant les diamètres de Pauling à la place des diamètres de Stokes :

$$b_a = \lambda_1 \cdot (\sigma_a^p)^3 + \lambda_2 \quad (4-40)$$

Des corrélations de même type ont été obtenues dans le cas des paramètres W_{c, H_2O} et W_{ca} , soit :

$$W_{c, H_2O} = \lambda_3 \cdot \sigma_c^s + \lambda_4 \quad (4-41)$$

$$W_{ca} = \lambda_5 \cdot (\sigma_c^s + \sigma_a^p)^4 + \lambda_6 \quad (4-42)$$

Les valeurs des paramètres de corrélation λ_1 , λ_2 , λ_3 , λ_4 , λ_5 et λ_6 ont été ajustées par régression des coefficients osmotiques d'un nombre important de systèmes d'électrolytes forts dans l'eau. Notons que les paramètres λ_5 et λ_6 dépendent de la nature de l'anion. Si l'on dispose des valeurs des diamètres de Stockes et de Pauling correspondant au sel étudié, le modèle est alors prédictif. Ceci a été vérifié en calculant sans ajustement les grandeurs d'excès de systèmes non-considérés pour la détermination des paramètres λ_i .

Pour l'étude du système H₂O–H₂SO₄, nous ne prenons pas en compte le paramètre de translation de volume de l'eau, les valeurs des paramètres λ_i utilisées ont donc été réévaluées et ne correspondent pas aux valeurs fournies dans la publication de 1993 (Fürst et Renon¹³⁷ 1993). En effet, nous avons constaté que le fait d'introduire ou non ce paramètre avait une influence sur la représentation des coefficients d'activité moyen et des coefficients osmotiques des solutions de sels étudiées dans les travaux publiés en 1993. Un nouvel ajustement des paramètres λ_i a permis d'obtenir par cette nouvelle approche des résultats comparables à ceux présentés dans la publication. Les valeurs de λ_i à utiliser sont alors :

λ_1	$0,09819 \cdot 10^{-6}$
λ_2	$7,01328 \cdot 10^{-6}$
λ_3	$77,1175 \cdot 10^{-6}$
λ_4	$-25,181 \cdot 10^{-6}$

Tableau 4-4 : Paramètres λ_i réévalués.

Dans le cas où le diamètre des ions étudiés n'est pas connu, deux approches peuvent être envisagées. La première est de conserver les corrélations liant les paramètres et de considérer les diamètres de Stockes et de Pauling comme paramètres ajustables. Dans ce cas, le modèle présente un paramètre ajustable par ion. La seconde approche consiste à ajuster indépendamment les quatre paramètres ioniques.

4.3 Paramètres de représentation du système H₂O - H₂SO₄.

Le modèle choisi pour représenter le système impose l'introduction d'un certain nombre de paramètres que nous allons maintenant décrire.

4.3.1 Loi de mélange de la partie non-électrolytique de l'EOS.

Le terme attractif a^{ATT} et la contribution moléculaire du covolume sont calculés par une loi de mélange de type Van der Waals, qui met en œuvre un paramètre d'interaction binaire k_{kl} suivant l'expression :

$$a^{ATT} = \sqrt{a_a a_l} \cdot (1 - k_{kl}) \quad (4-43)$$

$$b_m = \sum_{k=1}^m x_k b_k \quad (4-44)$$

a_k et b_k représentent respectivement le paramètre attractif et le covolume relatif à l'espèce moléculaire k . Les propriétés critiques intervenant dans leurs expressions sont :

Espèce	T _C (K)	P _C (Bar)	ω	Référence
H ₂ O	647,3	220,4832	0,3439	Daubert et al. ¹⁴¹ (1985)
H ₂ SO ₄	924	64		(ASPEN)

Tableau 4-5 : Propriétés critiques des corps purs.

Contrairement aux précédentes applications du modèle, nous n'avons pas pris en compte le paramètre de translation de volume c .

Les paramètres de polarité de l'eau (Tableau 4-7) et de l'acide sulfurique sont ajustés par régression des données de pression de vapeur saturante dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4-6. Le nombre très réduit de données disponibles pour H₂SO₄ s'explique par la faible volatilité de l'acide sulfurique.

Espèce	Domaine de T (°C)	Domaine de Pression (kPa)	Nombre de Données	Référence
H ₂ O	0 à 373	0,61129 à 21803	374	Lide ¹⁴² (1997)
H ₂ SO ₄	145,8 à 305,0	0,13 à 53,3	6	Lide ¹⁴² (1997)

Tableau 4-6 : Base de données utilisée lors de la régression des paramètres de polarité.

Espèce	p ₁	p ₂	p ₃	Écart relatif moyen
H ₂ O	0,0682	-0,7334	-0,9866	0,17 %
H ₂ SO ₄	-0,3277	2,0239	-2,8286	1,12 %

Tableau 4-7 : Paramètres de polarité des différentes espèces moléculaires.

4.3.2 Paramètres relatifs aux termes spécifiques aux électrolytes.

Paramètres ioniques :

Les termes propres à la partie électrolytique de l'équation d'état contiennent deux types de paramètres ioniques différents, les covolumes ioniques b_i et les paramètres d'interaction à courte distance W_{ij} entre une molécule et un cation, et entre un cation et un anion. Les études antérieures ont montré que ces paramètres peuvent être déduits par corrélations, à partir de propriétés spécifiques de taille des ions. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 4-8.

Espèce ionique	Diamètre solvaté estimé (Å)	Référence
H ₃ O ⁺	4,06	Ball et al. ⁹⁸ (1985)
HSO ₄ ⁻	3,10	Passarello ⁶⁴ (1996)
SO ₄ ²⁻	3,00	Passarello ⁶⁴ (1996)

Tableau 4-8 : Diamètres ioniques utilisés.

Les paramètres $W_{H_2SO_4, H_3O^+}$, $W_{HSO_4^-, H_3O^+}$ et $W_{SO_4^{2-}, H_3O^+}$ seront ajustés par régression des données expérimentales. Conformément aux applications antérieures du modèle, les paramètres W_{ij} admettent la dépendance en température suivante :

$$W_{ij} = W_{ij}^{(0)} + W_{ij}^{(1)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + W_{ij}^{(2)} \left(\frac{298,15 - T}{T} + \ln \frac{T}{298,15} \right) \quad (4-45)$$

Paramètres moléculaires :

Deux types de grandeurs relatives aux espèces moléculaires interviennent dans les termes de solvation et d'interaction « longue distance » de la contribution ionique du modèle. Il s'agit d'une part des diamètres moléculaires σ_m et d'autre part, des constantes diélectriques D_m propre à chaque molécule.

Les données de Hamer¹⁴³ (1968) permettent de déterminer une loi de dépendance en température de la constante diélectrique de l'eau dans le domaine [0°C, 100°C] avec une précision de 0,08% :

$$D_{H_2O} = -19,2905 - \frac{29814}{T} + 0,01968.T + 1,319.10^{-4}.T^2 - 3,114.10^{-7}.T^3 \quad (4-46)$$

La constante diélectrique de H₂SO₄ est connue et, d'après Gillespie et White¹⁴⁴ (1959), elle vaut à 25°C :

$$D_{H_2SO_4} = 100 \quad (4-47)$$

Nous avons fixé le diamètre de l'eau à $\sigma_{H_2O} = 2,52 \text{ Å}$, conformément aux applications antérieures du modèle (Ball et al.⁹⁸ (1985)).

4.3.3 Paramètres des équilibres.

L'adaptation de ce modèle à la représentation de systèmes d'électrolyte demande d'adjoindre à l'équation d'état un modèle de calcul des équilibres chimiques.

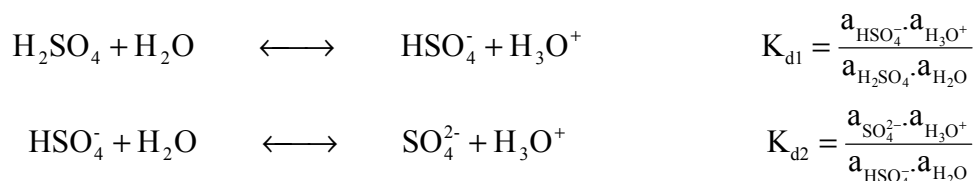
A partir d'une équation d'état, nous n'avons pas accès directement à l'expression de l'activité. Cette grandeur est calculée à partir de l'expression de la fugacité dans l'état de référence choisi suivant :

$$\ln a_i = \mu_i - \mu_i^{\text{ref.}} = (\mu_i - \mu_i^0) - (\mu_i - \mu_i^0)_{\text{réf.}} \quad (4-48)$$

où μ_i^0 désigne le potentiel chimique de l'espèce i dans l'état standard.

L'état d'équilibre au sein de la solution est déterminé par minimisation, à T et P fixées, de l'enthalpie libre de la solution. Les concentrations réelles des espèces en solution sont estimées de telle façon que l'ensemble des équilibres chimiques soit simultanément résolu.

Dans les solutions H₂O – H₂SO₄ interviennent principalement les deux équilibres indépendants :



Aucune valeur fiable de la constante K_{d1} de première dissociation de H₂SO₄ n'est disponible. Oscarson et al.¹⁴⁵ (1988) ont étudié les solutions aqueuses d'acide sulfurique à hautes températures (150°C < T < 320°C), et ils sont les seuls à donner une expression de la valeur d'auto-dissociation de H₂SO₄ en fonction de la température :

$$\log_{10}(K_{d1}) = 8850,821 + 1,019062 \cdot T - \frac{593089}{T} + \frac{43593400}{T^2} - 3093,4566 \cdot \log_{10}(T)$$

Si l'on se sert de cette expression pour estimer la valeur de la constante K_{d1} à 25°C, on obtient :

$$\ln(K_{d1}) = -6,9365$$

Passarello⁶⁴ (1996) a utilisé des données spectroscopiques Raman disponibles à dilution dans H₂SO₄ ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} > 0,7$) pour en estimer une valeur initiale, par extrapolation à dilution infinie dans H₂SO₄ du rapport des fractions molaires de H₃O⁺, HSO₄⁻ et H₂SO₄ à 25°C. L'estimation qu'il a obtenue est :

$$\ln(K_{d1}) = -9,21$$

Il a utilisé cette unique valeur dans le cadre de ses travaux à température ambiante.

La constante K_{d1} de première dissociation de H₂SO₄ sera considérée comme un paramètre ajustable du modèle, et nous prendrons donc cette estimation comme valeur initiale.

Par contre, de nombreuses déterminations de la constante K_{d2} de la seconde dissociation de H_2SO_4 existent dans la littérature. Le Tableau 4-9 donne la synthèse de la bibliographie sur ce sujet, la Figure 4-3 a été obtenue à partir des expressions de $\ln(K_{d2})$ en fonction de la température exprimée en Kelvin et à force ionique nulle, dans l'échelle des fractions molaires et dans l'état de référence à dilution infinie dans l'eau pure :

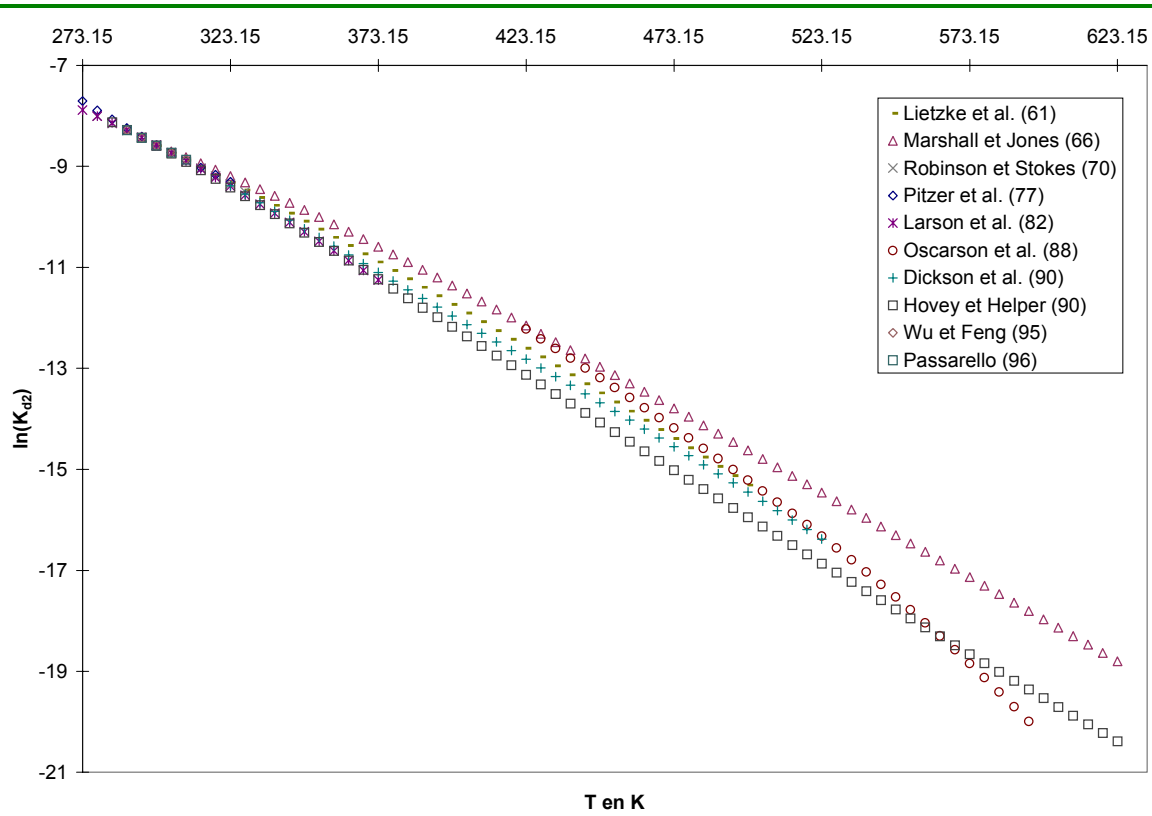


Figure 4-3 : $\ln(K_{d2})$ en fonction de la température sur tout le domaine de validité.

Ces études expérimentales couvrent tous les intervalles de température. Cependant, selon les auteurs, il existe des différences notables pour les fortes températures. Sur l'ensemble de ces données de $\ln(K_{d2})$, l'écart relatif moyen est de 2,31%. Clegg et al.¹³⁴ (1994) ont retenu l'expression de $\ln(K_{d2})$ proposée par Dickson et al.¹⁴⁶ (1990), pour leur étude critique des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'acide sulfurique entre 0 et 55°C.

Dans le cadre de notre étude, le domaine de température qui nous intéresse est centré sur 75°C, puisque c'est aux environs de cette température qu'a lieu l'hydrolyse du sulfate de titanyle. La Figure 4-4 couvre le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire $25^\circ\text{C} < T < 125^\circ\text{C}$. Sur ce domaine de températures, la valeur moyenne de $\ln(K_{d2})$ est déterminée avec un écart relatif moyen de 1,28%, et conduit à l'expression en fonction de la température, à 0,14% près, s'écrivant :

$$\ln(K_{d2}) = 216.9436 - \frac{8039,0821}{T} - 34,8558 \cdot \ln(T)$$

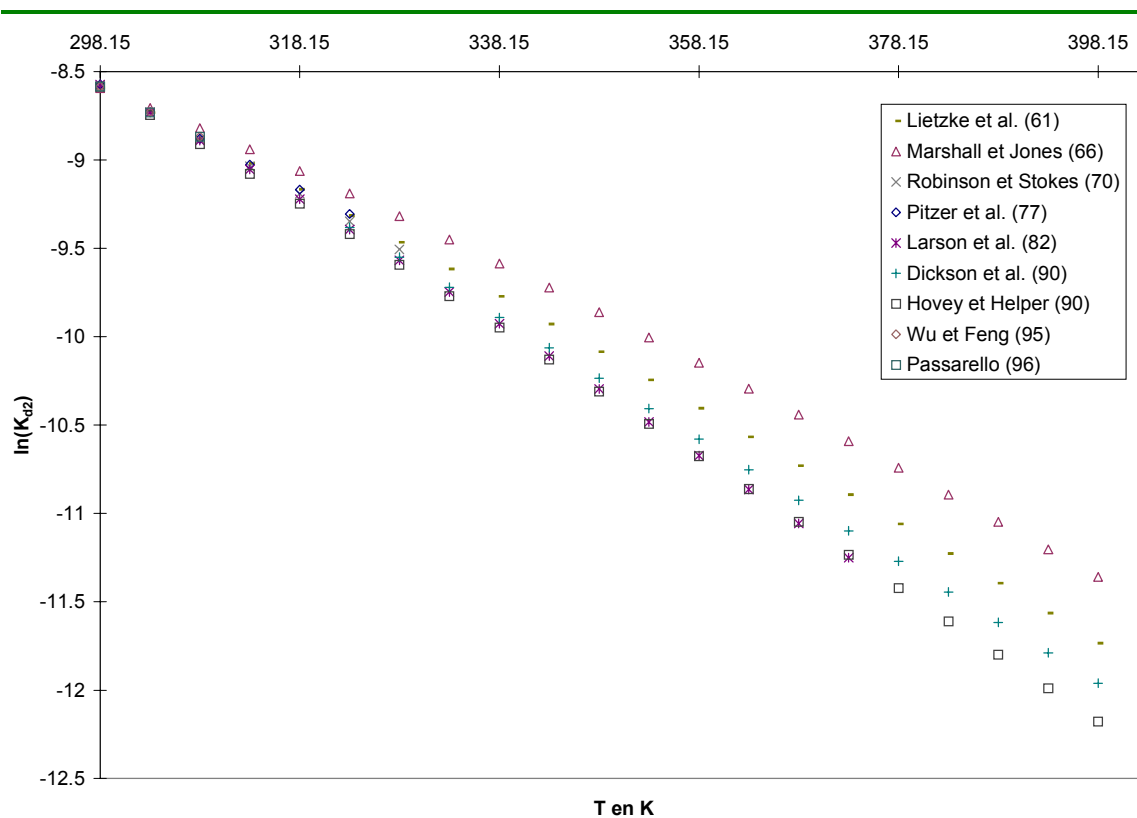


Figure 4-4 : $\ln(K_{d2})$ en fonction de la température entre 25 et 125°C.

<i>Expression de K_{d2} en fonction de T en K</i>	<i>Système</i>	<i>Auteurs</i>	<i>Méthode</i>	<i>Domaine de T</i>
$\ln(K_{d2}) = 8,30340 - 0,04223215 \cdot T - \frac{1283,108}{T}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Lietzke et al. ¹⁴⁷ (1961)	solubilité	25 à 225°C
$\log_{10}(K_{d2}) = 55,145 - 19,8858 \log_{10}(T) - 0,006473 \cdot T - \frac{2307,9}{T}$	$\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Marshall et Jones ¹⁴⁸ (1966)	solubilité	25 à 350°C
$\log_{10}(K_{d2}) = 3,2991 - \frac{475,14}{T} - 0,018222 \cdot T$	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)	spectrophotométrie	5 à 55°C
$\ln(K_{d2}) = -18,0487 + \frac{2825,2}{T}$	$\text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Pitzer et al. ¹³³ (1977)	potentiel électrique (ΔE)	0 à 50°C
$\ln(K_{d2}) = 223,962693 - \frac{8039,376045}{T} - 36,080676 \cdot \ln(T)$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Larson et al. ¹⁴⁹ (1982)	calorimétrie et densitométrie (Φ_c, Φ_v)	0 à 100°C
$\log_{10}(K_{d2}) = 1973,065 + 0,275677 \cdot T - \frac{119452}{T} + \frac{7715600}{T^2}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Oscarson et al. ¹⁴⁵ (1988)	calorimétrie (chaleur de dilution ΔH)	150 à 320°C
$\log_{10}(K_{d2}) = 560,95050 - 102,5154 \cdot \ln(T)$	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Dickson et al. ¹⁴⁶ (1990)	potentiométrie (emf)	50 à 250°C
$-1,117033 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,2477538 \cdot T - \frac{13273,75}{T}$				
$\ln(K_{d2}) = 195,0019 - \frac{6658,95}{T} - 31,8123 \cdot \ln(T)$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Hovey et Hepler ¹⁵⁰ (1990)	calorimétrie et densitométrie (Φ_c, Φ_v)	10 à 350°C
$\log_{10}(K_{d2}) = -7,536065 + \frac{1135,3}{T}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Wu et Feng ¹⁵¹ (1995)	conductivité	15 à 35°C
$\ln(K_{d2}) = -17,3532 + \frac{2614,1}{T}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$	Passarello ⁶⁴ (1996)	déduit de Wu et Feng (1995)	15 à 35°C

Tableau 4-9 : Expression de la constante de seconde dissociation de l'acide sulfurique.

4.4 Constitution de la base de données.

La modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ne peut se faire sans la constitution préalable d'une base de données, regroupant l'ensemble des données pertinentes disponibles dans la littérature et l'étude critique des domaines de validité de celles-ci.

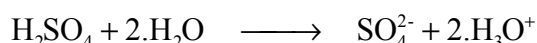
Dans cette optique, nous avons recueilli des données expérimentales propres au système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, mais aussi des données relatives aux espèces ioniques HSO_4^- et SO_4^{2-} , issues de la dissociation de l'acide sulfurique en solution.

4.4.1 *Les solutions aqueuses d'acide sulfurique.*

Les activités thermodynamiques peuvent être déterminées expérimentalement à partir de différentes propriétés des solutions. Dans le cas de solutions de $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, les propriétés telles que la pression de vapeur, la force électromotrice ou la pression osmotique peuvent être utilisées pour déterminer les activités de l'un ou de l'autre des composants dans différents domaines de composition et de température.

Les données que l'on a pu recueillir dans la littérature sont des pressions partielles ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), des concentrations qui rendent compte de la composition réelle du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction des concentrations apparentes ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}}$), mais aussi des activités de l'eau (a_w), des coefficients osmotiques apparents (Φ^{app}) et des coefficients d'activité moyens ($\gamma_{\pm}$).

Les données osmotiques que l'on trouve dans la littérature correspondent à un coefficient osmotique apparent (Φ^{app}), c'est-à-dire à un coefficient osmotique stœchiométrique déterminé sur la base d'une dissociation totale de l'électrolyte :



Ce coefficient osmotique est alors calculé selon l'expression :

$$\phi^{\text{st}} = -\ln(a_w) * \frac{n_s}{\sum n_{\text{ions}}} = -\ln(a_w) * \frac{n_s}{n_{\text{SO}_4^{2-}} + 2.n_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (4-49)$$

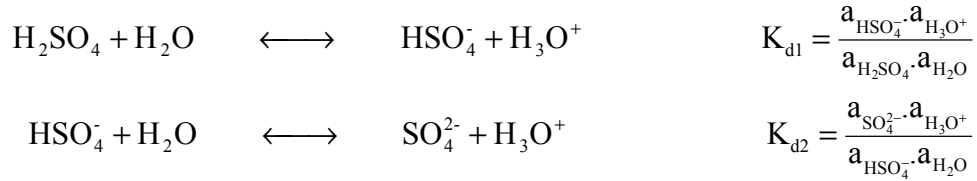
$$\text{soit, en fraction molaire : } \Phi^{\text{app}} = -\ln(a_w) \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}}}{3 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}}} \quad (4-50)$$

En revanche, les valeurs des coefficients osmotiques que l'on calcule, à l'aide de notre programme de modélisation, correspondent au coefficient osmotique à l'équilibre ($\Phi^{\text{équi}}$), c'est-à-dire prenant en compte l'état réel de dissociation des solutés. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation donnée par Pytkowicz¹⁵² (1979) :

$$\phi^{\text{st}} = \phi^{\text{équi}} \cdot \left(\frac{\sum_i m_i}{3m} \right) \quad \text{où } m \text{ est la molalité nominale de l'acide sulfurique et } m_i \text{ la molalité}$$

réelle des divers ions i en solution.

La mise en solution de l'acide sulfurique dans l'eau donne lieu à deux dissociations :



d'où les relations suivantes entre les fractions molaires apparentes et celles réelles à l'équilibre :

$$\begin{aligned} X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}} &= \underbrace{X_{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{eau à l'équilibre}} + \underbrace{X_{\text{H}_3\text{O}^+}}_{\text{eau ayant participé aux dissociations acides}} \\ X_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} &= \underbrace{X_{\text{H}_2\text{SO}_4}}_{\text{acide moléculaire à l'équilibre}} + \underbrace{X_{\text{HSO}_4^-} + X_{\text{SO}_4^{2-}}}_{\text{espèces ioniques provenant des dissociations d'H}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

soit la relation, en fraction molaire :

$$\Phi^{\text{app}} = -\ln(a_w) \cdot \frac{X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}_3\text{O}^+}}{3 \cdot (X_{\text{H}_2\text{SO}_4} + X_{\text{HSO}_4^-} + X_{\text{SO}_4^{2-}})} \quad (4-51)$$

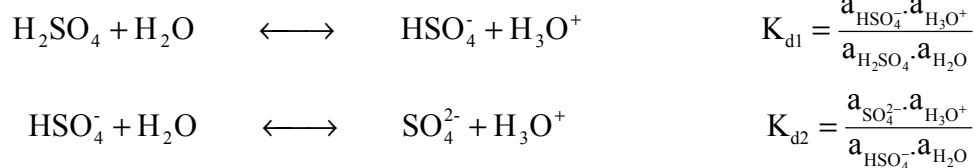
4.4.1.1 Données relatives à la répartition des sulfates.

La répartition des sulfates, c'est-à-dire leur distribution entre les espèces ioniques SO₄²⁻ et HSO₄⁻, et l'espèce moléculaire H₂SO₄, a été étudiée par différents auteurs, principalement par spectroscopie Raman. Nous avons recueilli l'ensemble des mesures de la composition chimique du système H₂O – H₂SO₄, obtenues selon les méthodes expérimentales décrites au chapitre précédent.

Dans le cadre de notre étude, nous resterons à un niveau de description classique des solutions aqueuses d'acide sulfurique, c'est-à-dire ne faisant intervenir que les espèces libres HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂O et H₃O⁺ : nous ne prenons pas en compte l'existence éventuelle en solution de paires d'ions et de solvates, puisque aucune de ces études ne permet de décrire quantitativement et précisément ces espèces. Le cas échéant, lorsque les auteurs ont distingué les espèces ioniques engagées dans des paires d'ions de celles libres en solution, nous avons retranscrit leurs données de répartition expérimentales en considérant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} c_{\text{SO}_4^{2-}} &= c_{\text{SO}_4^{2-}\text{-libre}} + c_{\text{SO}_4^{2-}\text{-paire}} \\ c_{\text{HSO}_4^-} &= c_{\text{HSO}_4^-\text{-libre}} + c_{\text{HSO}_4^-\text{-paire}} \end{aligned}$$

Nous avons donc utilisé les mesures expérimentales cohérentes entre elles et correspondant à cette description classique du système H₂O – H₂SO₄ selon les deux équilibres :



La concentration des ions H₃O⁺ n'a pas été mesurée directement, mais simplement déduite de celles des ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻, de manière à ce que l'électroneutralité des solutions aqueuses soit respectée. La Figure 4-5 montre la cohérence de ces données de composition, exprimées en fractions molaires, à 25°C.

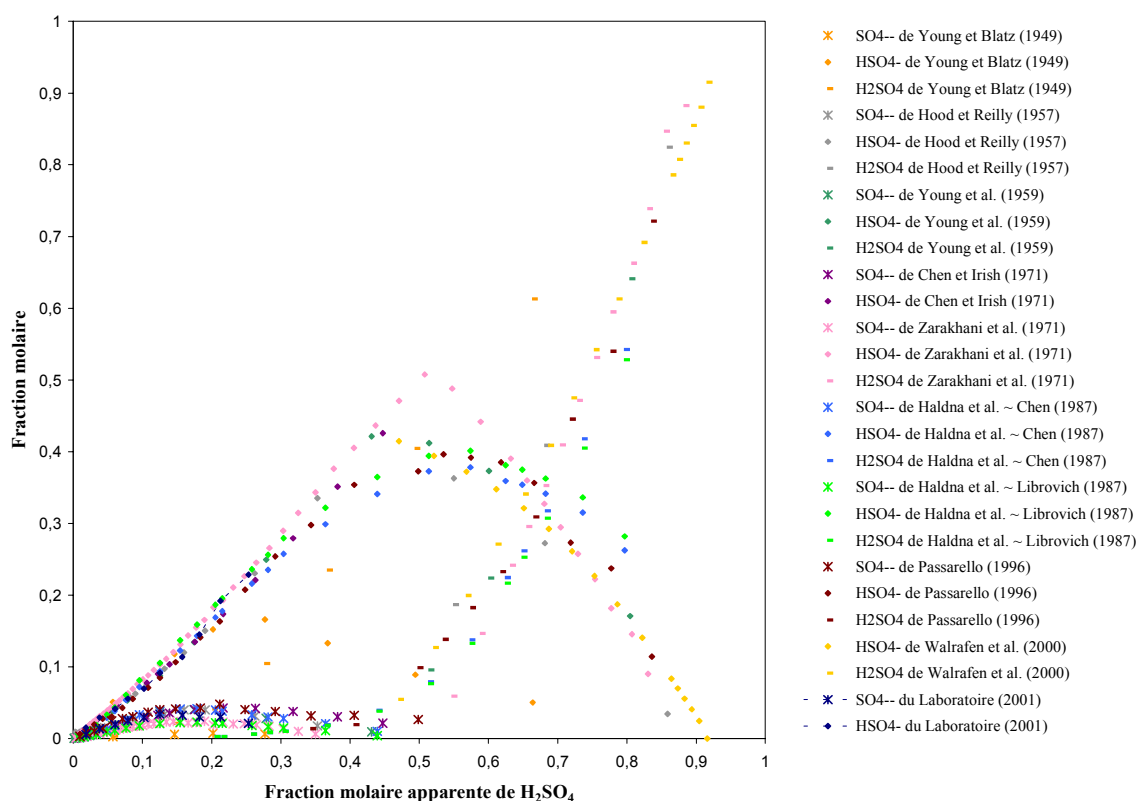


Figure 4-5 : Cohérence des données de composition à 25°C.

Les données de concentration ont été converties en fractions molaires d'après la relation suivante :

$$x = \frac{c \cdot M_{\text{solvant}}}{c \cdot (M_{\text{solvant}} - M_{\text{soluté}}) + 1000 \cdot \rho} \quad (4-52)$$

avec x la fraction molaire, c la molarité (mol.dm⁻³), M_{solvant} et M_{soluté} les poids moléculaires du solvant et du soluté (g.mol⁻¹), et ρ la densité de la solution (kg.dm⁻³).

Une relation du type ρ = f(c_{H₂SO₄}^{app}, T), donnant la densité ρ de la solution en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique et de la température (en °C), s'est donc avérée nécessaire.

Söhnle et al.¹⁵³ (1984) combinent la relation pour les solutions binaires à température constante

$$\rho = \rho_w + \alpha \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - \beta \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} \quad [T] \quad (\text{où } \rho_w \text{ est la densité du solvant})$$

avec la dépendance en température des constantes α et β :

$$\alpha(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$$

$$\beta(T) = -(D + E \cdot T + F \cdot T^2)$$

Ils obtiennent donc finalement la relation

$$\rho = \rho_w + A \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} + B \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \cdot T + C \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \cdot T^2 + D \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} + E \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} \cdot T + F \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} \cdot T^2$$

Cette relation a été vérifiée par les auteurs sur un large domaine de concentration et de température pour environ 250 systèmes aqueux binaires pour lesquels des données de densité étaient disponibles.

Les paramètres de A à F ont été évalués par régression des données de densité de solution aqueuse d'acide sulfurique (Perry¹⁵⁴ 1984), de 0°C à 100°C, avec une précision d'environ 4%, soit finalement :

$$\rho = 1 + 7,63709 \cdot 10^{-2} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} - 2,16708 \cdot 10^{-4} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \cdot T - 4,73406 \cdot 10^{-7} \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \cdot T^2 - 6,64385 \cdot 10^{-3} \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} + 4,06535 \cdot 10^{-5} \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} \cdot T + 1,97663 \cdot 10^{-7} \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}})^{3/2} \cdot T^2 \quad (4-53)$$

La Figure 4-6 montre la précision de ce modèle, en le comparant aux données expérimentales à 25°C de la littérature (Perry¹⁵⁴), et à celles données par Passarello⁶⁴.

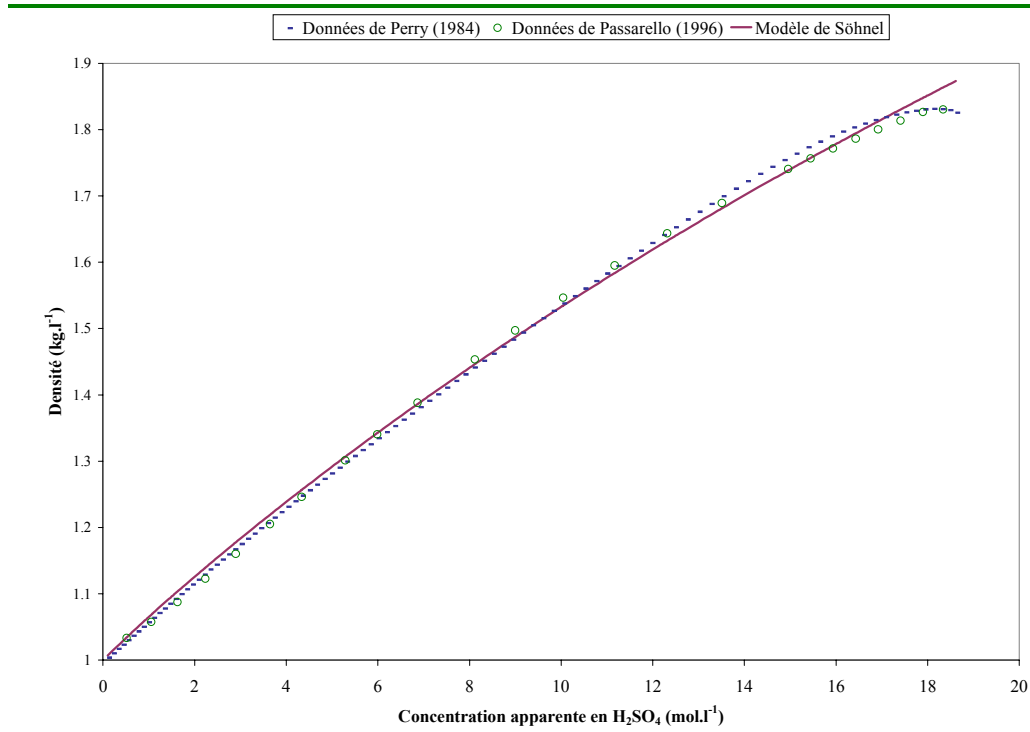


Figure 4-6 : Densité d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 25°C.

4.4.1.2 Données de pression.

Les propriétés thermodynamiques du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ont été très étudiées. Bolsaitis et Elliott¹⁵⁵ (1990) ont effectué l'analyse critique en température des pressions partielles de H_2O et H_2SO_4 , à partir des données expérimentales de multiples auteurs. Ils proposent des valeurs lissées fiables de la pression partielle d'eau, dans tout le domaine de concentration et pour le large domaine de température de 0°C à 330°C .

Les données de pressions partielles d' H_2O et d' H_2SO_4 de Vermeulen et al.¹⁵⁶ (1982) (Perry¹⁵⁴ 1984, p3-65) couvrent un domaine plus étendu encore en température (0°C à 350°C). Le bon accord entre ces différentes données a été montré dans l'article de Bolsaitis et Elliott¹⁵⁵.

Les figures suivantes illustrent la cohérence de ces données expérimentales : la Figure 4-7 correspond aux conditions de température ambiante (autour de 25°C), tandis que la Figure 4-8 correspond aux conditions de température de la précipitation des oxydes de titane par thermo-hydrolyse (aux environs de 100°C).

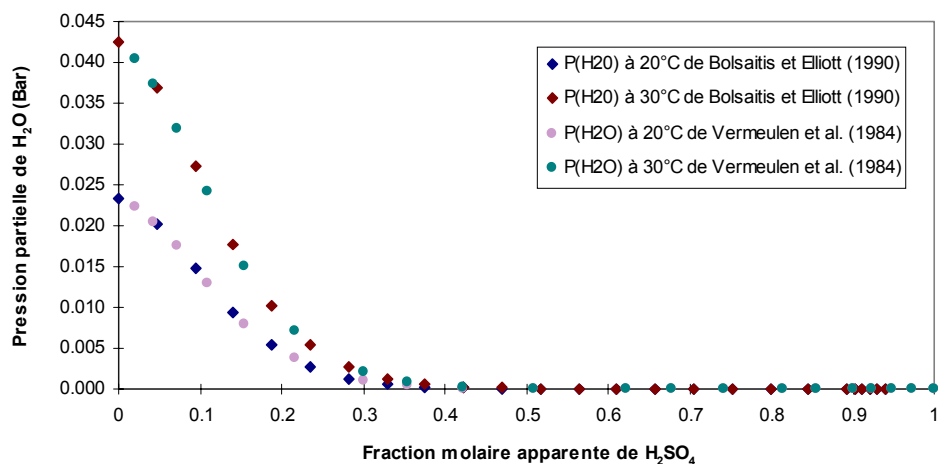


Figure 4-7 : Cohérence des données de pression partielle d' H_2O à 20 et 30°C .

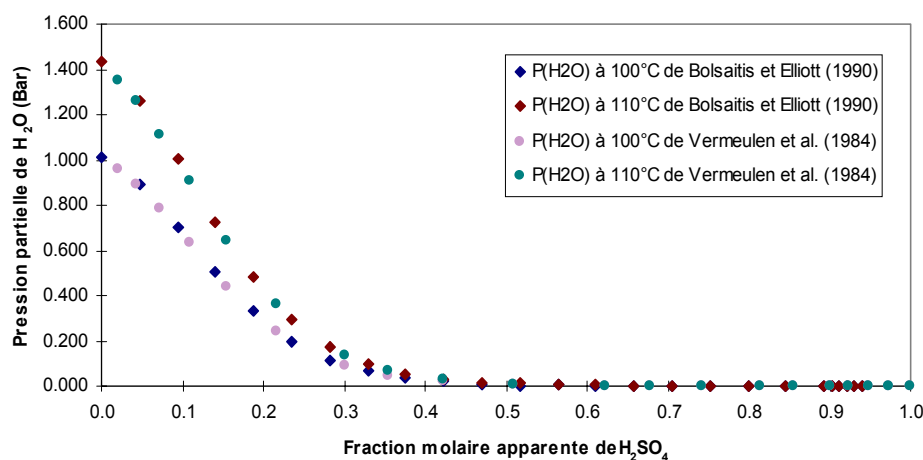


Figure 4-8 : Cohérence des données de pression partielle d' H_2O à 100 et 110°C .

Type de données	Système	Auteurs	Méthode	Domaine de concentration	Domaine de température	Nbre de données
Pression partielle						
H ₂ O	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Bolsaitis et Elliott ¹⁵⁵ (1990)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 1$	0°C à 330°C	875
		Vermeulen et al. ¹⁵⁶ (1984)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 1$	0°C à 350°C	700
Concentration						
HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ et H ₂ SO ₄	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Young et Blatz ⁷⁴ (1949)	Raman	$0,057 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,664$	25°C	7
		Hood et Reilly ⁷⁵ (1957)	RMN ¹ H	$0,005 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,859$	25°C	19
		Young et al. ⁷³ (1959)	Raman	$0,001 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,805$	0°C	9
					25°C	16
					50°C	10
		Chen et Irish ⁷⁷ (1971)	Raman	$0,005 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,447$	25°C	18
		Zarakhani et al. ⁷⁸ (1971)	Raman	$0,004 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,883$	25°C	55
		Haldna et al. ⁸⁵ (1987)	Raman	$0,009 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,797$	25°C	25 (Chen ⁷⁷) 25 (Librovich ⁸⁶)
		Passarello ⁶⁴ (1996)	Raman	$0,009 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,836$	25°C	24
		Walrafen et al. ⁸⁷ (2000)	Raman	$0,470 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,916$	25°C	16
Laboratoire (2001)	Raman	$0,018 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,253$	25°C	10		
			50°C	10		
			75°C	10		

Tableau 4-10 : Base de données : données de pression partielle et de concentration.

4.4.1.3 Données de coefficient osmotique.

Giaugue et al.¹⁵⁷ (1960) publient des valeurs d'activité de l'eau à 25°C pour toutes les concentrations apparentes en H_2SO_4 ; on peut donc en déduire, sur tout le domaine de concentration, le coefficient osmotique apparent par la relation :

$$\Phi^{\text{app}} = -\frac{1000}{v.m.M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \ln(a_w) = -\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}}}{v.x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}}} \cdot \ln(a_w) \quad (4-54)$$

où a_w est l'activité de l'eau, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse moléculaire de l'eau, $v=3$ est le nombre d'ions formés par la complète dissociation d'une molécule d'acide sulfurique, et m est la molalité d' H_2SO_4 .

Robinson et Stokes⁹¹ (1970) rapportent des valeurs du coefficient osmotique à 25°C sur un très large domaine de concentration.

Rard et al.^{131, 132} (1976 et 1983) publient des mesures de coefficients osmotiques à 25°C en bon accord avec les précédents auteurs et en déduisent une série de données recommandées pour une molalité nominale en H_2SO_4 allant de 0,1 à 27,7 M.

Pitzer et al.¹³³ (1977) ont calculé, à partir de leur modélisation numérique basée sur la présence d'espèces ioniques et de mesures de potentiels électrochimiques, les propriétés thermodynamiques de solutions d'acide sulfurique faiblement concentrées (de 0 à 6 M) et proches de 25°C. Ils donnent des valeurs de coefficient osmotique, mais aussi de coefficient d'activité moyen.

Staples¹³⁶ (1981) a réalisé une évaluation critique des données de coefficient osmotique dans les solutions de $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C sur le domaine de 0 à 28 M.

A partir de mesures expérimentales directes de pression de vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), il déduit l'activité de l'eau a_w et le coefficient osmotique Φ , par les relations :

$$\ln(a_w) = \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0}\right) + \frac{B_T \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}} - P_0)}{R.T} \quad (4-55)$$

avec :

$P_0 = 3168,1 \text{ Pa}$ à 25°C, Pression d'eau pure

$B_T = -922 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, Second coefficient du Viriel pour la vapeur d'eau

$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Constante de gaz parfait

et

$$\Phi = -\frac{1000}{v.m.M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \ln(a_w) \quad (4-56)$$

où v est la somme des cations et anions ($v = 3$), m la molalité, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse moléculaire du solvant.

Il a aussi utilisé des mesures isopièstiques pour déterminer le coefficient osmotique par la relation :

$$\Phi = \frac{(v.m.\Phi)_r}{v.m} \text{ où } r \text{ indique le sel de référence utilisé (NaCl, KCl, CaCl}_2 \text{ ou NaOH).}$$

Des mesures de température de congélation lui permettent de calculer le coefficient osmotique à 0°C et d'en déduire celui à 25°C.

De ces trois types de groupes de données, Staples déduit des valeurs lissées du coefficient osmotique pour les solutions aqueuses d'acide sulfurique à 25°C. Ces valeurs sont pour la plupart d'entre elles légèrement inférieures à celles publiées par Rard et al.^{131, 132} (de 0,02 à 0,152 unité). Dans la dernière édition de son livre, Pitzer¹⁵⁸ recommande les données de Rard et critique vivement les valeurs obtenues par Staples.

En 1991, Zeleznik¹⁵⁹ a effectué l'analyse critique en température des propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses d'acide sulfurique de 0 à 75°C, sur tout le domaine de concentration. Il déduit le coefficient osmotique des potentiels chimiques par la relation :

$$\frac{(\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*)}{R.T} = - \left(\frac{3.x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}}} \right) \cdot \Phi \quad \text{soit} \quad \Phi = - \frac{(\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*)}{R.T} \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{app}}}{3.x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}}} \right) \quad (4-57)$$

Les données expérimentales qu'il utilise sont des mesures d'enthalpie de dilution, des capacités calorifiques, des mesures de forces électromotrices et des températures de congélation. La corrélation qu'il propose suit exactement celle que donnent Rard et al.^{131, 132} à 25°C. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'il n'a pas employé de données relatives à l'équilibre liquide-vapeur telles que les pressions de vapeur.

Clegg et al.¹³⁴ (1994) ont évalué le coefficient osmotique de 0 à 50°C, à partir de données expérimentales diverses et selon la modélisation d'interaction ionique de Pitzer, mais pour des systèmes très dilués (de 0 à 6 mol.kg⁻¹).

La Figure 4-9 montre la cohérence entre les différentes données de coefficient osmotique à 25°C que nous avons pu recueillir. L'écart relatif moyen sur l'ensemble des données est de l'ordre de 0,97%.

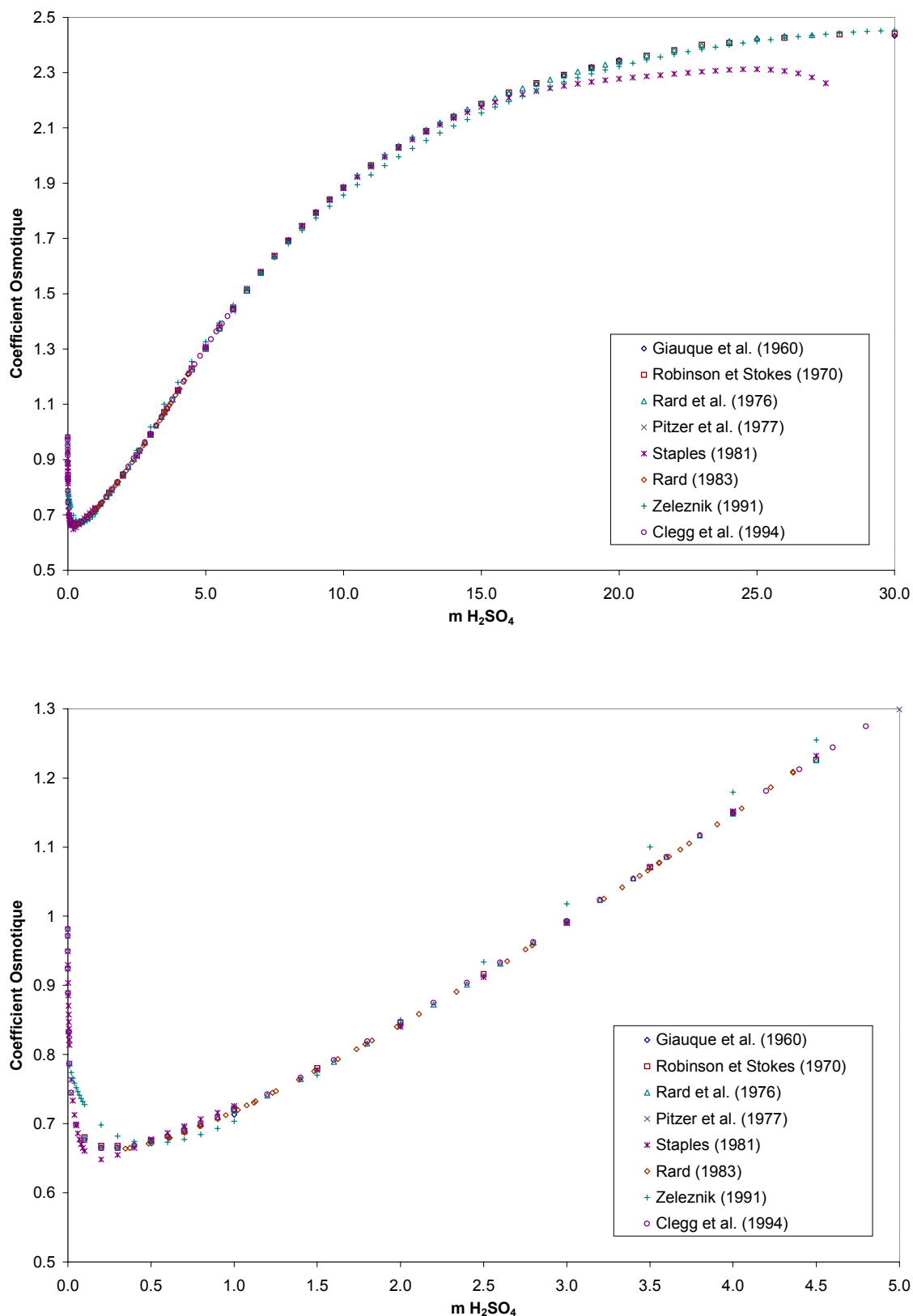


Figure 4-9 : Cohérence des données de coefficient osmotique à 25°C.

4.4.1.4 Données de coefficient d'activité.

Seuls Giaugue et al.¹⁵⁷ (1960) publient des valeurs de coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ à 25°C, pour toutes les concentrations apparentes en H₂SO₄. Ces valeurs sont déduites de mesures de capacités calorifiques, et sont données en prenant pour état de référence l'acide sulfurique pur. Par convention, ils fixent $\gamma_{\pm} = 0,130$ à $m = 1$, conformément à la valeur que donnent Harned et Owen¹⁶⁰ (1958).

Comme pour le coefficient osmotique, Robinson et Stokes⁹¹ (1970) donnent des valeurs du coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ à 25°C sur un large domaine de concentration.

Rard et al.¹³¹ (1976) déduisent le coefficient d'activité moyen, en intégrant la fonction lissée qu'ils ont obtenue pour décrire le coefficient osmotique, d'après la forme adaptée de la relation de Gibbs-Duhem :

$$\ln(\gamma_{\pm}) = \int_1^{\Phi} d\Phi - \int_1^m \frac{(1 - \Phi)}{m} dm \quad (4-58)$$

Staples¹³⁶ (1981) publie aussi l'évaluation des données de coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ de l'eau dans les solutions de H₂O – H₂SO₄ à 25°C. Les données qu'il rapporte correspondent à des mesures expérimentales de force électromotrice (emf), prises sur des cellules électrochimiques. Par exemple, pour une cellule Pt ; H₂, H₂SO₄ (m), PbSO₄, PbO₂ ; Pt, l'emf est donnée par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{R.T}{2F} \ln \left(\frac{4.(m.\gamma)^3}{a_w^2} \right) \quad (4-59)$$

Il en déduit des valeurs lissées fiables du coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ à 25°C.

Zelevnik¹⁵⁹ (1991) déduit le coefficient d'activité moyen directement à partir des potentiels chimiques obtenus de 0 à 75°C, d'après la relation :

$$\frac{(\mu_{H_2SO_4} - \mu_{H_2SO_4}^*)}{R.T} = \ln(4.(m\gamma)^3) \quad (4-60)$$

Clegg et al.¹³⁴ (1994) ont aussi évalué en température le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ de 0 à 50°C, à partir de leur étude de données expérimentales préexistantes.

Les valeurs pour le coefficient d'activité de l'eau dans les solutions diluées, où $x_{H_2SO_4}^{app} \leq 0,3$, que donnent les différents auteurs sont en bon accord entre elles. Seules les données de Staples s'écartent de l'ensemble, ce qui est à relier à la déviation déjà soulignée pour les données de coefficient osmotique.

La Figure 4-10 montre la cohérence entre les différentes données expérimentales de coefficient d'activité moyen à 25°C que nous avons pu recueillir. L'écart relatif moyen sur l'ensemble des données est de l'ordre de 2,38%, et de 1,64% pour les molalités comprises entre 0 et 5 mol.kg⁻¹.

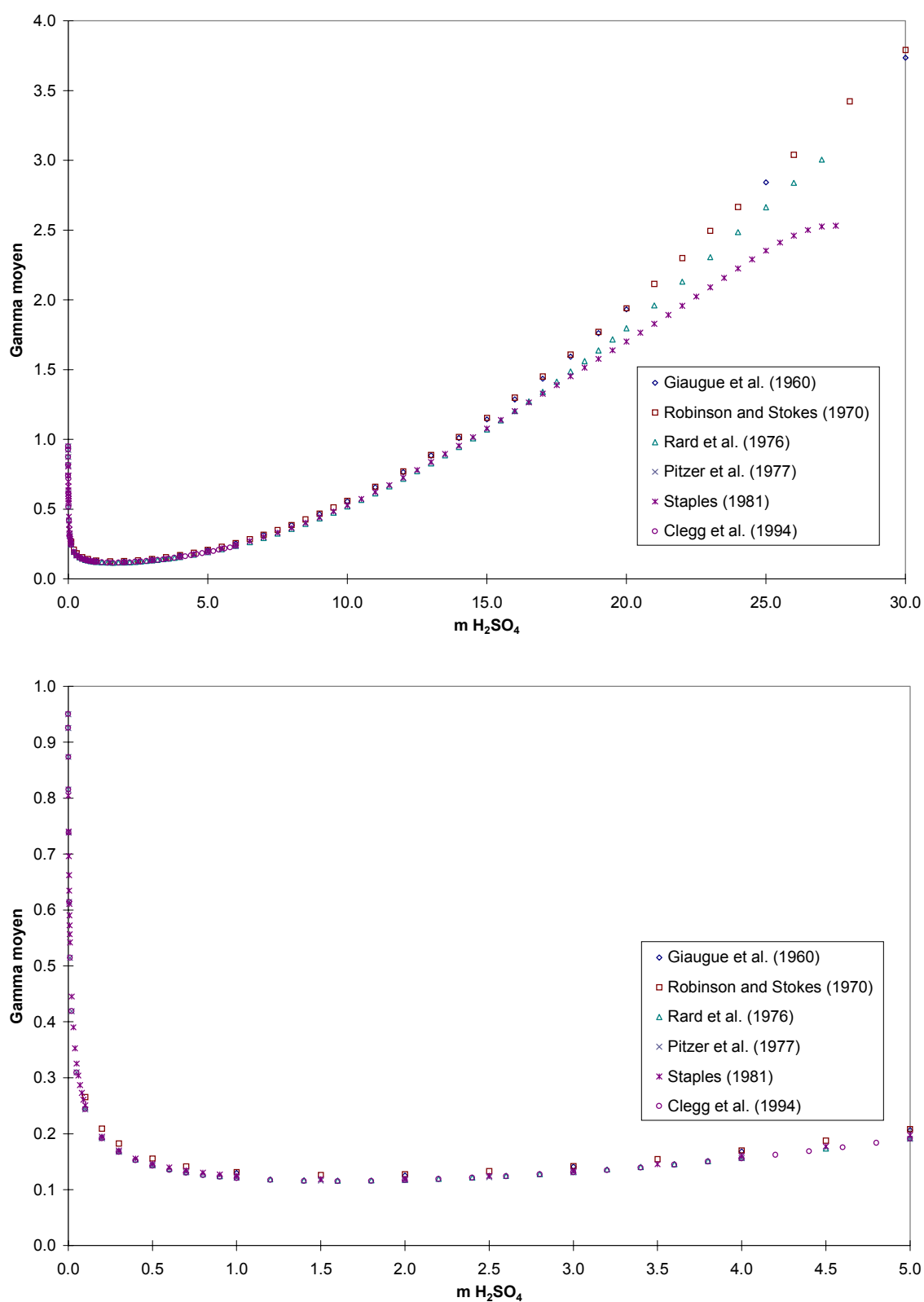


Figure 4-10 : Cohérence des données de coefficient d'activité moyen à 25°C.

Type de données	Système	Auteurs	Méthode	Domaine de concentration	Domaine de température	Nombre de données
<i>Coefficient osmotique</i>						
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Giaugue et al. ¹⁵⁷ (1960)	Capacité calorifique	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 1$	25°C	36
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,58$	25°C	64
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Rard et al. ¹³¹ (1976)	Pression de vapeur Pression isopiastique	$0,0018 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,3273$	25°C	64
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Pitzer et al. ¹³³ (1977)	Potentiel chimique	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,1$	25°C	22
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Staples ¹³⁶ (1981)	Pression partielle	$0,0043 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,3332$	25°C	62
		Staples ¹³⁶ (1981)	Pression isopiastique	$0,0025 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,2806$	25°C	266
		Staples ¹³⁶ (1981)	Température de congélation	$0,0002 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,0066$	25°C	74
		Staples ¹³⁶ (1981)	Lissage	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,3312$	25°C	84
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Rard ¹³² (1983)	Pression de vapeur Pression isopiastique	$0,0062 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,0728$	25°C	44
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Zelevnik ¹⁵⁹ (1991)	Enthalpie de dilution, Capacité calorifique, Force électromotrice Température de congélation	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,35$	0°C 25°C 50°C 75°C	77 77 77 77
Φ	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Clegg et al. ¹³⁴ (1994)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,1$	0°C 25°C 50°C	39 39 39

Tableau 4-11 : Base de données, données de coefficient osmotique et de coefficient d'activité.

Type de données	Système	Auteurs	Méthode	Domaine de concentration	Domaine de température	Nombre de données
<i>Coefficient d'activité</i>						
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Giaugue et al. ¹⁵⁷ (1960)	Capacité calorifique	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 1$	25°C	36
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,58$	25°C	64
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Rard et al. ¹³¹ (1976)	Pression de vapeur Pression isopiétique	$0,0018 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,3273$	25°C	64
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Pitzer et al. ¹³³ (1977)	Potentiel chimique	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,1$	25°C	22
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Staples ¹³⁶ (1981)	Force électromotrice	$0,0013 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,1395$	25°C	87
		Staples ¹³⁶ (1981)	Lissage	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,3312$	25°C	84
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Zelevnik ¹⁵⁹ (1991)	Enthalpie de dilution, Capacité calorifique, Force électromotrice Température de congélation	$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,35$	0°C 25°C 50°C 75°C	77 77 77 77
$\gamma_{\pm}$	H ₂ O – H ₂ SO ₄	Clegg et al. ¹³⁴ (1994)		$0 \leq x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{app}} \leq 0,1$	0°C 25°C 50°C	39 39 39

Tableau 4-12 : Base de données, données de coefficient d'activité.

4.4.2 Les solutions aqueuses d'hydrogenosulfate de métal alcalin.

Bass et al.¹⁶¹ (1960) déduisent des mesures de points de congélation les coefficients osmotiques, à 25°C, de solutions d'hydrogène sulfate de différents cations : sodium, lithium, potassium et ammonium.

Plus récemment, Holmes et Mesmer¹⁶² (1996) donnent des valeurs de coefficient osmotique pour des solutions d'électrolytes de sodium, lithium et césium, pour un plus large domaine de concentration, et à différentes températures au dessus de 100°C. Ils ont notamment montré que la limite de dissociation de l'anion hydrogenosulfate décroît lorsque la température augmente.

4.4.3 Les solutions aqueuses de sulfate de métal alcalin.

Pour caractériser l'espèce ionique SO₄²⁻, nous avons utilisé les données de coefficient osmotique de plusieurs électrolytes à 25°C publiées par Robinson et Stokes⁹¹ (1970).

Fürst et Renon¹³⁷ (1993) ont utilisé ces données pour tester le caractère prédictif de leur nouvelle équation d'état pour les solutions d'électrolyte.

Type de données	Système	Auteurs	Méthode	Domaine de concentration	Domaine de température	Nombre de données
<i>Coefficient osmotique</i>						
Φ	H ₂ O – NH ₄ HSO ₄	Bass et al. ¹⁶¹ (1960)	température de congélation	$0 \leq m_{\text{HSO}_4^-} \leq 0,28$	25°C	22
	H ₂ O – LiHSO ₄					23
	H ₂ O – NaHSO ₄					24
	H ₂ O – KHSO ₄					22
Φ	H ₂ O – LiHSO ₄	Holmes et Mesmer ¹⁶² (1996)	isopiétique	$0,5 \leq m_{\text{HSO}_4^-} \leq 9,8$	110°C	29
	H ₂ O – KHSO ₄					29
	H ₂ O – CsHSO ₄					29
	H ₂ O – LiHSO ₄				140°C	27
	H ₂ O – KHSO ₄					27
	H ₂ O – CsHSO ₄					27
	H ₂ O – LiHSO ₄				170°C	27
	H ₂ O – KHSO ₄					27
	H ₂ O – CsHSO ₄					27
	H ₂ O – LiHSO ₄				200°C	25
	H ₂ O – KHSO ₄					22
	H ₂ O – CsHSO ₄					22

Tableau 4-13 : Base de données, données de coefficient osmotique pour les solutions aqueuses d'hydrogénosulfate de métal alcalin.

Type de données	Système	Auteurs	Méthode	Domaine de concentration	Domaine de température	Nombre de données
<i>Coefficient osmotique</i>						
Φ	H ₂ O – Li ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 3$	25°C	17
	H ₂ O – Na ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 4$	25°C	19
	H ₂ O – (NH ₄) ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 5,5$	25°C	22
	H ₂ O – K ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 0,7$	25°C	7
	H ₂ O – Cs ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 1,8$	25°C	14
	H ₂ O – Rb ₂ SO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 1,8$	25°C	14
	H ₂ O – BeSO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 4$	25°C	19
	H ₂ O – MnSO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 4$	25°C	19
	H ₂ O – MgSO ₄	Robinson et Stokes ⁹¹ (1970)		$0,1 \leq m_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 3$	25°C	17

Tableau 4-14 : Base de données régressées, données de coefficient osmotique pour les solutions aqueuses de sulfate de métal alcalin.

4.5 Résultats de la modélisation du système H₂O - H₂SO₄ à 25°C.

4.5.1 Étude des corrélations.

4.5.1.1 Paramètres de corrélations.

Les paramètres de corrélations λ_i ont été déterminés par régression de coefficients osmotiques d'un ensemble de systèmes d'halogénures dans l'eau. Ils sont définis par les relations décrites précédemment :

$$b_c = \lambda_1 \cdot (\sigma_c^S)^3 + \lambda_2 \quad (4-39)$$

$$b_a = \lambda_1 \cdot (\sigma_a^P)^3 + \lambda_2 \quad (4-40)$$

$$W_{c, H_2O} = \lambda_3 \cdot \sigma_c^S + \lambda_4 \quad (4-41)$$

$$W_{ca} = \lambda_5 \cdot (\sigma_c^S + \sigma_a^P)^4 + \lambda_6 \quad (4-42)$$

Si l'on considère uniquement les corrélations sur les covolumes ioniques et sur le paramètre d'interaction cation – solvant, il faut déterminer les λ_1 , λ_2 , λ_3 et λ_4 à partir des systèmes d'halogénures, en se plaçant dans les mêmes hypothèses. Le Tableau 4-15 fournit les valeurs des paramètres λ_i obtenues par régression des coefficients osmotiques des systèmes d'halogénures, selon les hypothèses de corrélation choisies. L'ensemble des écarts relatifs obtenus pour ces systèmes, avec ou sans corrélations des paramètres d'interactions ioniques, sont respectivement donnés par le Tableau 4-16 et le Tableau 4-17. De même, la Figure 4-11 et la Figure 4-12 représentent les résultats obtenus dans les hypothèses prédictive ou non-prédictive.

<i>Paramètres avec tous les W_{ca} corrélés</i>		<i>Paramètres avec tous les W_{ca} ajustés</i>	
λ_1	0,09819.10 ⁻⁶	λ_1	0,163.10 ⁻⁶
λ_2	7,01328.10 ⁻⁶	λ_2	1,7171.10 ⁻⁶
λ_3	77,1175.10 ⁻⁶	λ_3	44,7777.10 ⁻⁶
λ_4	-25,181.10 ⁻⁶	λ_4	-72,2746.10 ⁻⁶
λ_5	-0,0581.10 ⁻⁶		
λ_6	-44,462752.10 ⁻⁶		

Tableau 4-15 : Valeurs des paramètres de corrélation.

<i>Écart standard global :</i>			<i>2,80 %</i>		
<i>Sel considéré</i>	<i>Nombre de données</i>	<i>Écart standard (en %)</i>	<i>Sel considéré</i>	<i>Nombre de données</i>	<i>Écart standard (en %)</i>
LiCl	23	1,62	MgCl ₂	17	2,91
LiBr	23	1,34	MgBr ₂	17	1,08
LiI	17	1,44	MgI ₂	17	1,34
NaCl	23	2,73	CaCl ₂	17	1,73
NaBr	19	1,12	CaBr ₂	17	4,15
NaI	18	1,01	CaI ₂	15	4,20
NH ₄ Cl	23	1,82	SrCl ₂	19	3,74
KCl	20	2,57	SrBr ₂	15	1,46
KBr	22	2,59	SrI ₂	15	1,80
KI	20	3,35	BaCl ₂	14	5,03
CsCl	23	1,47	BaBr ₂	15	2,51
CsBr	21	3,47	BaI ₂	15	5,77
CsI	17	5,78			
RbCl	21	2,66			
RbBr	21	0,47			
RbI	21	1,64			

Tableau 4-16 : Écarts obtenus pour les halogénures avec les W_{ca} corrélés.

<i>Écart standard global :</i>			<i>0,97 %</i>		
<i>Sel considéré</i>	<i>Nombre de données</i>	<i>Écart standard (en %)</i>	<i>Sel considéré</i>	<i>Nombre de données</i>	<i>Écart standard (en %)</i>
LiCl	23	0,49	MgCl ₂	17	0,73
LiBr	23	0,97	MgBr ₂	17	0,96
LiI	17	1,29	MgI ₂	17	1,01
NaCl	23	0,46	CaCl ₂	17	0,92
NaBr	19	0,42	CaBr ₂	17	1,07
NaI	18	0,74	CaI ₂	15	1,04
NH ₄ Cl	23	1,21	SrCl ₂	19	0,83
KCl	20	0,53	SrBr ₂	15	0,77
KBr	22	0,73	SrI ₂	15	1,11
KI	20	1,22	BaCl ₂	14	1,51
CsCl	23	1,39	BaBr ₂	15	1,46
CsBr	21	1,56	BaI ₂	15	1,51
CsI	17	0,83			
RbCl	21	0,15			
RbBr	21	0,20			
RbI	21	0,39			

Tableau 4-17 : Écarts obtenus pour les halogénures avec les W_{ca} ajustés.

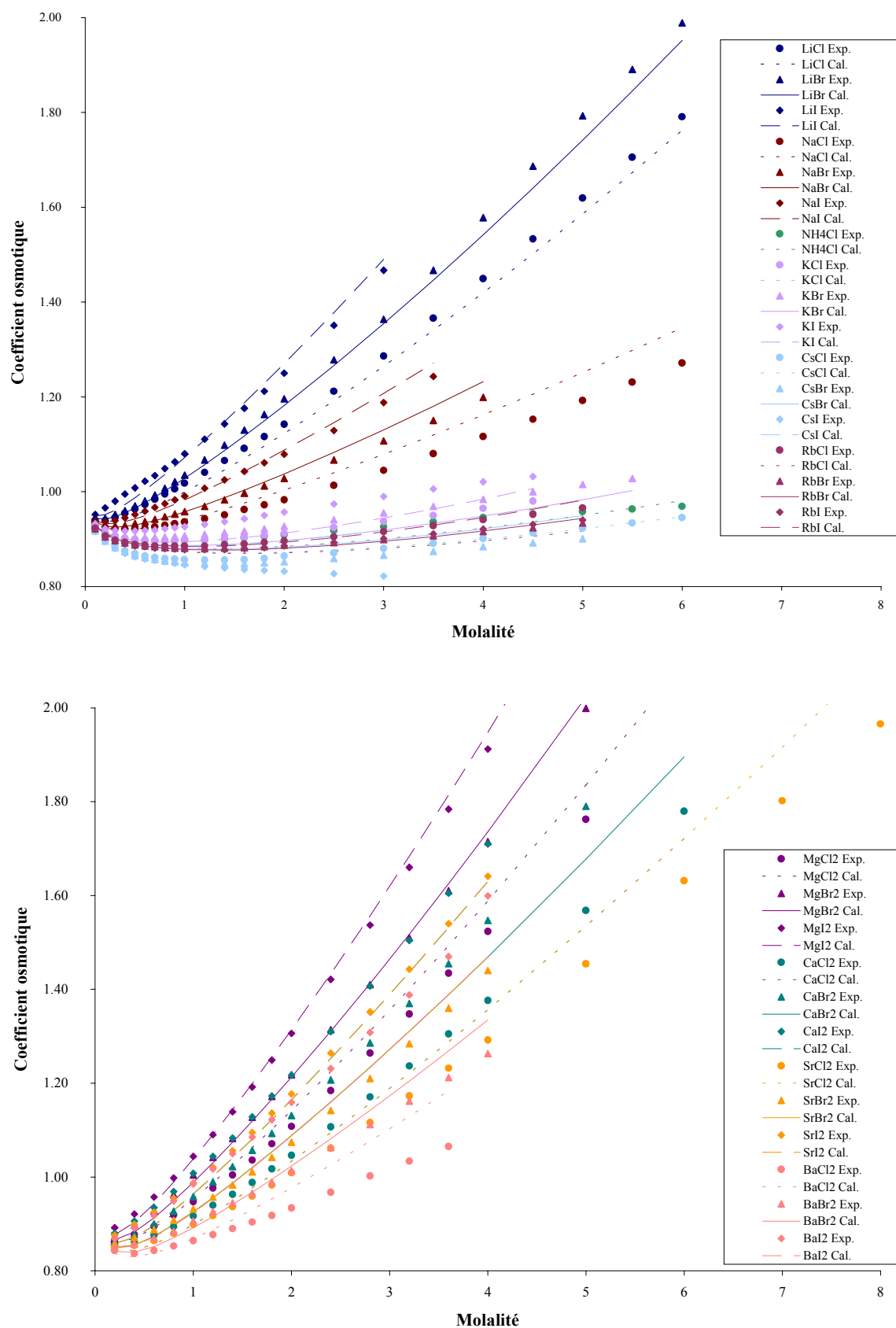
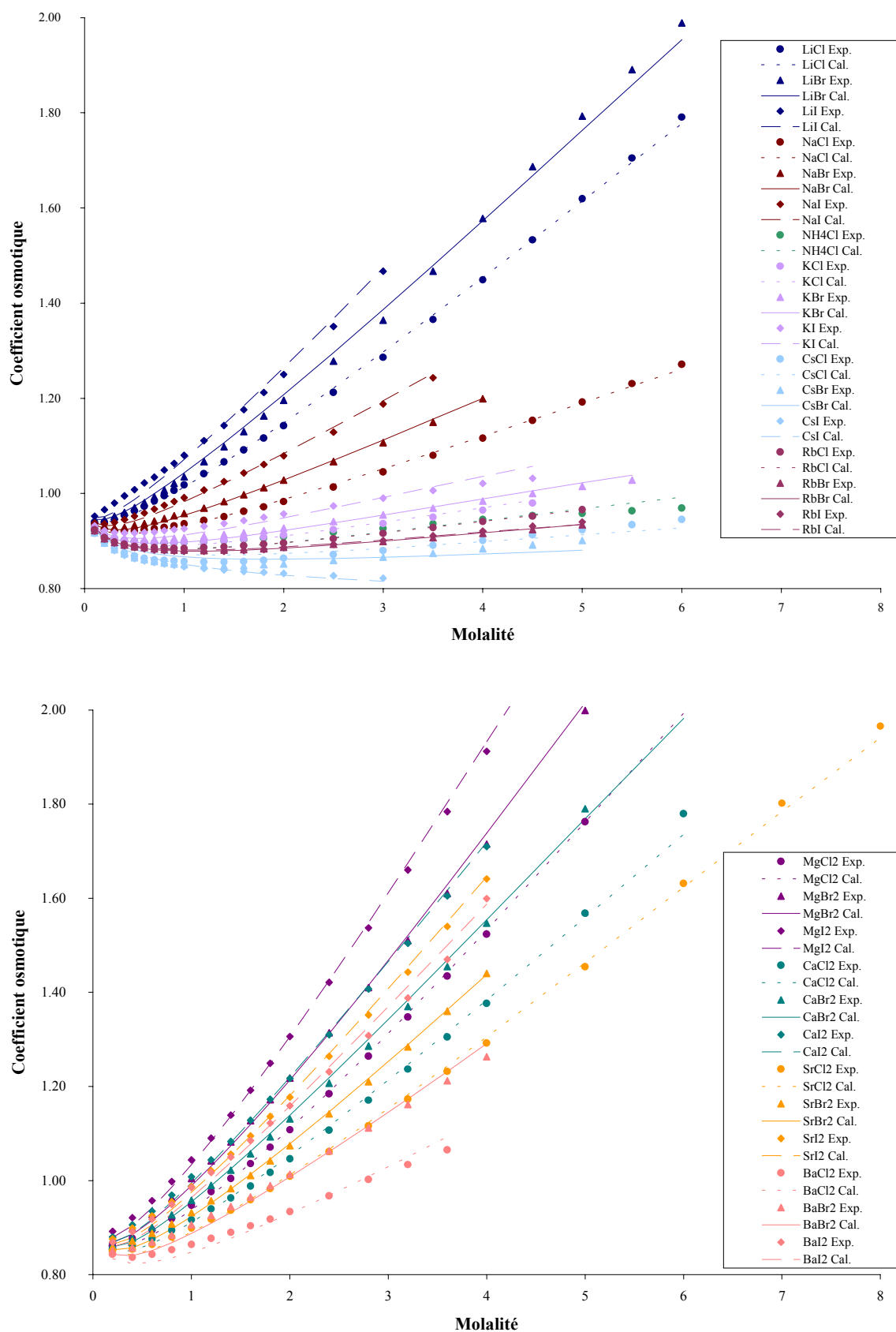


Figure 4-11 : Coefficients osmotiques des halogénures avec les W_{ca} corrélés.


 Figure 4-12 : Coefficients osmotiques des halogénures avec les W_{ca} ajustés.

4.5.1.2 Effet de tailles ioniques.

Ces corrélations, basées sur les paramètres de tailles ioniques solvatées, supposent un effet de taille sur les coefficients osmotiques. En effet, comme le montre la Figure 4-12, les coefficients osmotiques des halogénures suivent le classement des tailles des espèces ioniques : plus les ions sont de tailles importantes, plus le coefficient osmotique est élevé. Bien évidemment, pour un anion donné, on doit observer le même comportement, selon la taille du cation constituant le sel considéré. Par exemple, pour différents systèmes de chlorures, les coefficients osmotiques expérimentaux suivent globalement cette tendance (voir la Figure 4-13).

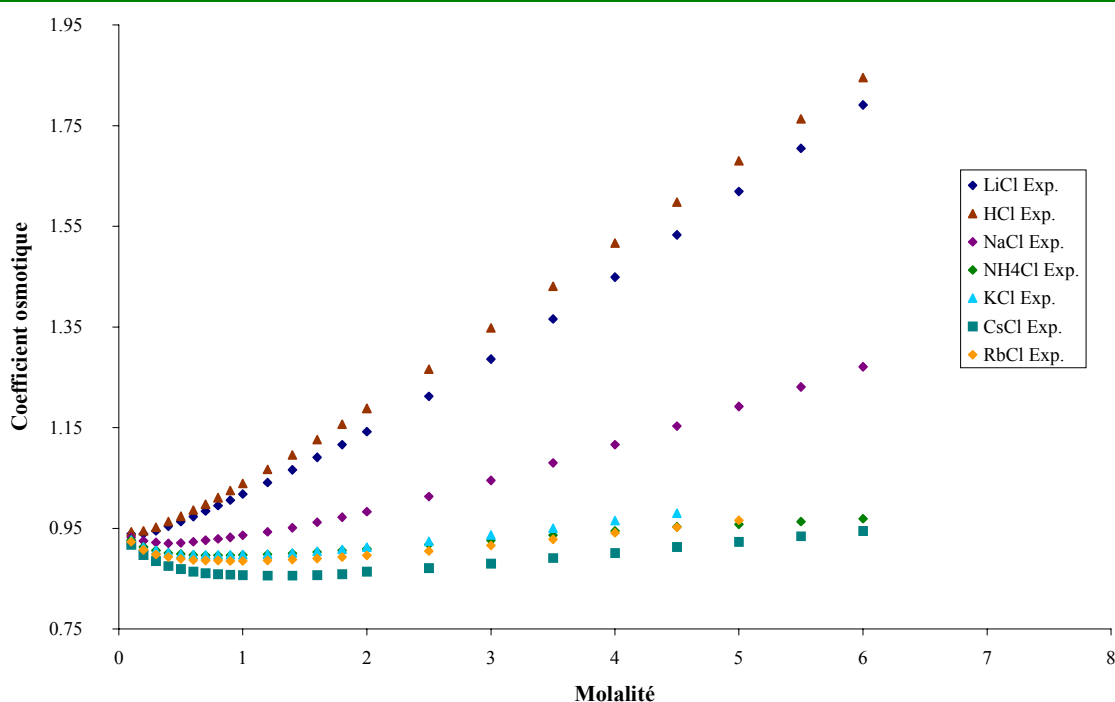


Figure 4-13 : Coefficients osmotiques de systèmes de chlorures ~ effet de tailles ioniques.

Les rayons cationiques et anioniques que nous avons utilisés au sein des corrélations sont respectivement donnés dans le Tableau 4-18 et le Tableau 4-19 ; les rayons thermochimiques, de Pauling ou de Stokes sont issus de Conway (1981)¹⁶³.

<i>Cation</i>	<i>Rayon (Å) utilisé</i>	<i>Rayon (Å) de Pauling</i>	<i>Rayon (Å) de Stokes</i>
Ga ³⁺	4,48		
Al ³⁺	4,39	0,62	
Be ²⁺	4,09	0,50	
La ³⁺	3,96	1,15	
Mn ²⁺	3,69	0,80	
Zn ²⁺	3,49		
Mg ²⁺	3,47	0,74	3,49
Ca ²⁺	3,10	0,31	4,09
Sr ²⁺	3,10	1,32	2,83
Ba ²⁺	2,90	1,13	3,10
Pb ²⁺	2,90	1,35	2,90
Li ⁺	2,38	0,99	3,10
H ⁺	2,03	0,65	3,47
Na ⁺	1,84	1,69	1,19
NH ₄ ⁺	1,25	1,33	1,25
K ⁺	1,25	1,48	1,18
Cs ⁺	1,19	0,95	1,84
Rb ⁺	1,18	0,60	2,38
UO ₂ ²⁺	0,25	1,48	1,25

Tableau 4-18 : Rayons cationiques utilisés classés par ordre décroissant.

<i>Anion</i>	<i>Rayon (Å) utilisé</i>	<i>Rayon (Å) Thermochimique</i>	<i>Rayon (Å) de Pauling</i>	<i>Rayon (Å) de Stokes</i>
HPO ₄ ²⁻	4,03			
HAsO ₄ ²⁻	3,75			
AsO ₄ ³⁻	2,48	2,48		
CrO ₄ ²⁻	2,40	2,40		
PO ₄ ³⁻	2,38	2,38		
ClO ₄ ⁻	2,36	2,36		
SO ₄ ²⁻	2,30	2,30		
HSO ₄ ⁻	2,06	2,06		
I ⁻	2,16		2,16	1,19
Br ⁻	1,95		1,95	1,18
NO ₃ ⁻	1,89	1,89		
Cl ⁻	1,81		1,81	1,21

Tableau 4-19 : Rayons anioniques utilisés classés par ordre décroissant.

4.5.2 Étude des systèmes de sulfates à 25°C.

4.5.2.1 *Irrégularités des systèmes de sulfates.*

Malheureusement, dans le cas des systèmes de sulfates, les coefficients osmotiques expérimentaux ne suivent pas la régularité, vis-à-vis des tailles, observée pour les systèmes d'halogénures. Ainsi, dans des conditions prédictives, c'est-à-dire sans ajustement de paramètres, et si l'on considère les paramètres λ_i fixés aux valeurs obtenues par optimisation sur les données des systèmes d'halogénures, les courbes modélisées suivent bien évidemment l'ordre des tailles ioniques, et sont donc très éloignées des données expérimentales (écart standard de 32,65%, voir la Figure 4-14). Aucun ajustement des paramètres ne peut donner un résultat satisfaisant, si l'on garde l'ensemble des corrélations, puisque justement les systèmes de sulfates ne suivent pas celles-ci. La levée partielle ou totale de ces corrélations est donc inévitable pour représenter les systèmes comportant des ions sulfate en solution.

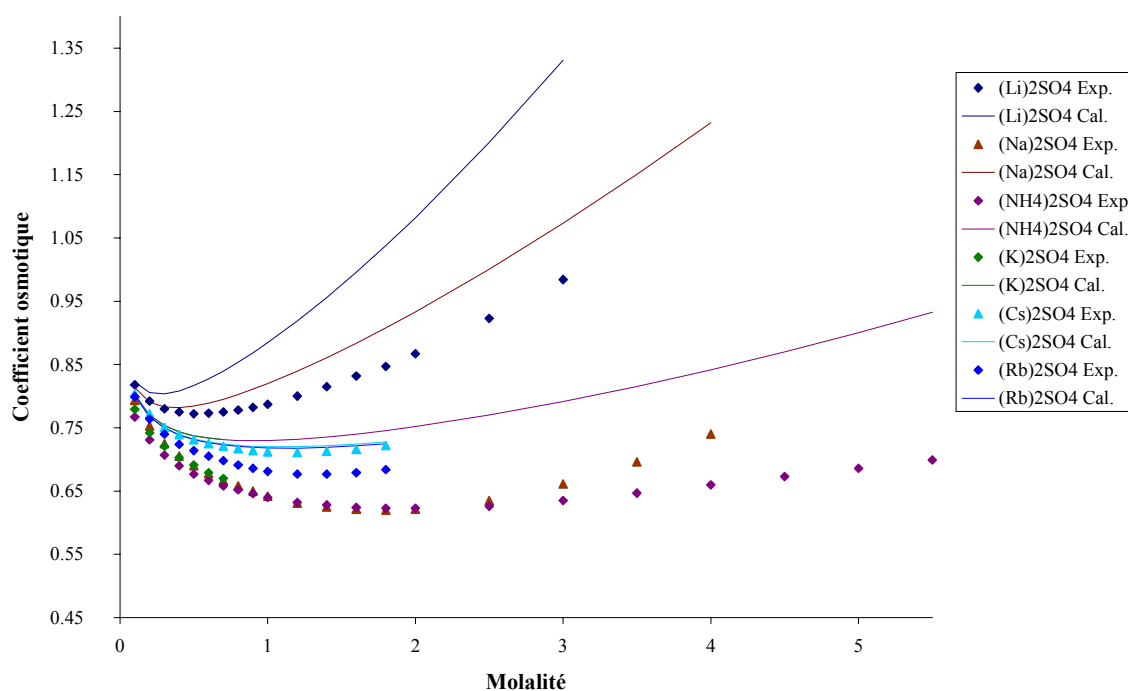


Figure 4-14 : Coefficients osmotiques de systèmes de sulfates ~ points expérimentaux et courbes prédictives.

4.5.2.2 Levée de la corrélation des paramètres d'interactions ioniques W_{ca} .

Le premier degré de liberté, que l'on peut donner au système, consiste à lever la corrélation sur les paramètres d'interactions ioniques W_{ca} , en les ajustant et non en les calculant à partir des λ_5 et λ_6 . Cette latitude laissée aux paramètres d'interactions ioniques permet de palier à l'irrégularité du système. En effet, comme en témoigne la Figure 4-15, la représentation obtenue est globalement satisfaisante (écart standard de 10,48%), même si les systèmes Na_2SO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont plus difficilement modélisés.

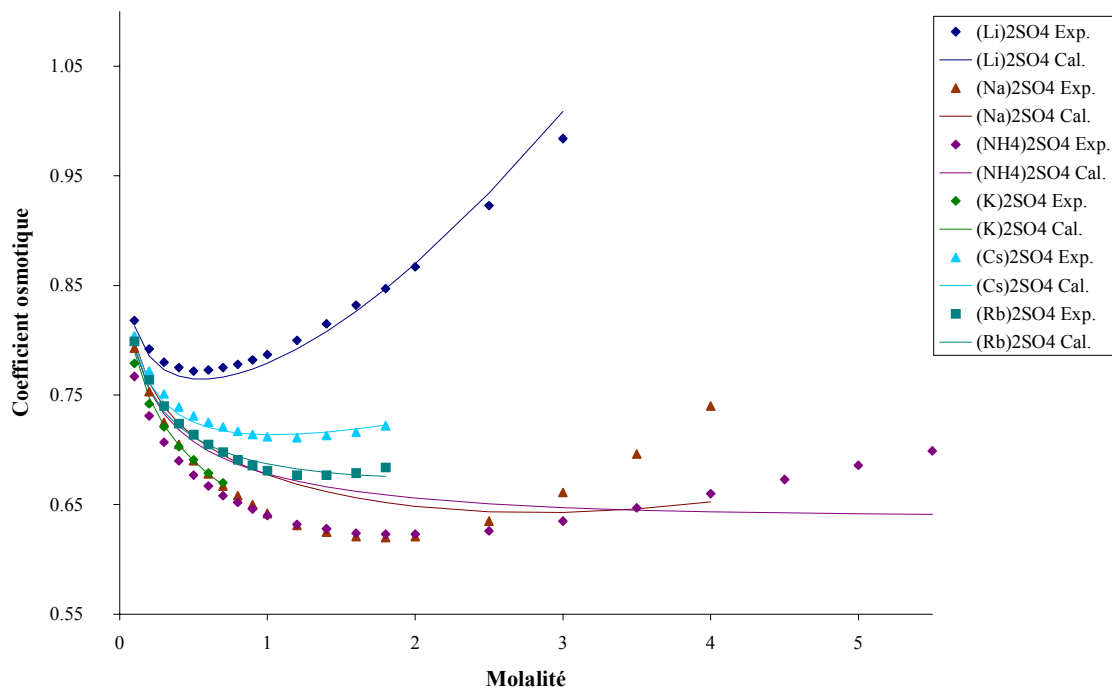


Figure 4-15 : Coefficients osmotiques de systèmes de sulfates ~ points expérimentaux et courbes calculées avec W_{ca} ajustés.

4.5.2.3 Ajustement de la taille de l'anion SO_4^{2-} .

Le choix du rayon thermochimique comme taille pour l'anion SO_4^{2-} étant arbitraire, nous avons cherché à optimiser ce rayon en l'ajustement sur l'ensemble des systèmes dont la modélisation étaient déjà acceptable avec un rayon de 2,30 Å. Le meilleur résultat (écart standard de 0,96%) a été obtenu avec un rayon $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,172 \text{ Å}$ et en réajustant les W_{ca} . La Figure 4-16 témoigne de la bonne représentation de ces systèmes.

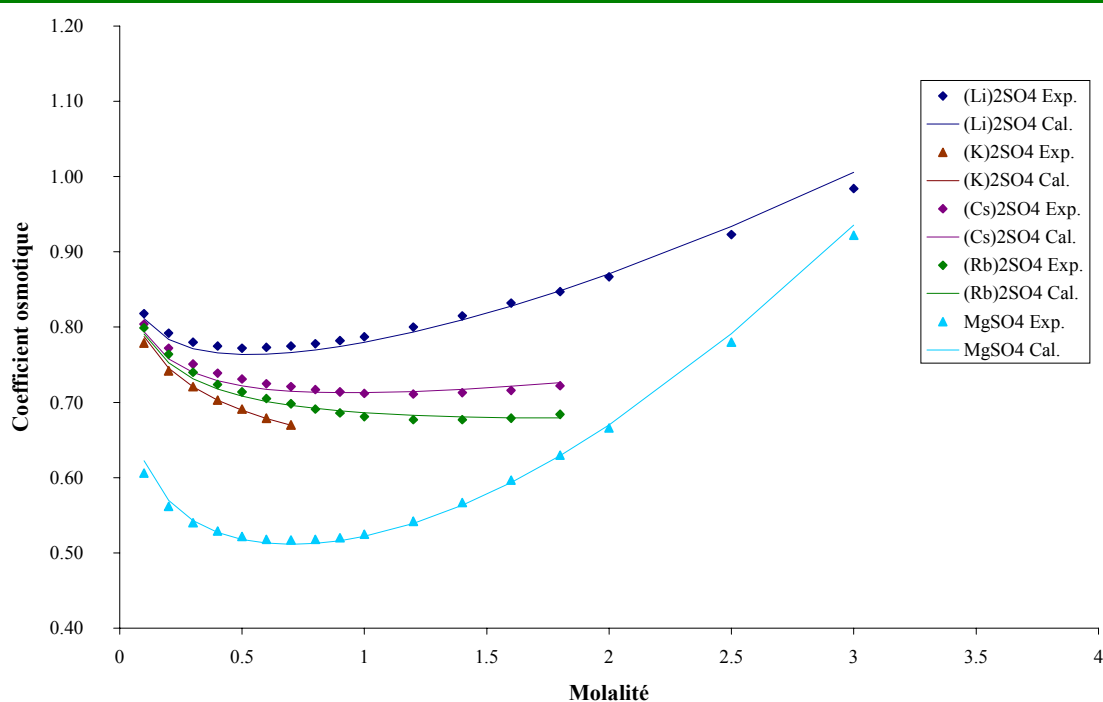


Figure 4-16 : Coefficients osmotiques de systèmes de sulfates ~ points expérimentaux et courbes calculées avec les W_{ca} et le rayon de SO_4^{2-} ajustés.

4.5.3 Étude des systèmes d'hydrogenosulfates à 25°C.

Comme peu de données expérimentales à 25°C de coefficients osmotiques de solutions aqueuses d'hydrogenosulfates sont disponibles dans la littérature, il est difficile d'ajuster correctement les paramètres du modèle correspondant à l'ion HSO_4^- . Nous avons ajusté les W_{ca} avec et sans optimisation de la taille de HSO_4^- , (écart standard respectivement de 0,85% et 0,92%). Prendre le rayon obtenu par ajustement ($\sigma_{\text{HSO}_4^-} = 3,31 \text{ \AA}$), plutôt que celui thermochimique (de $2,06 \text{ \AA}$), ne permet pas d'améliorer réellement la modélisation de ces systèmes. On peut remarquer que les données expérimentales concernant l'anion HSO_4^- suivent les lois de tailles (voir la Figure 4-17).

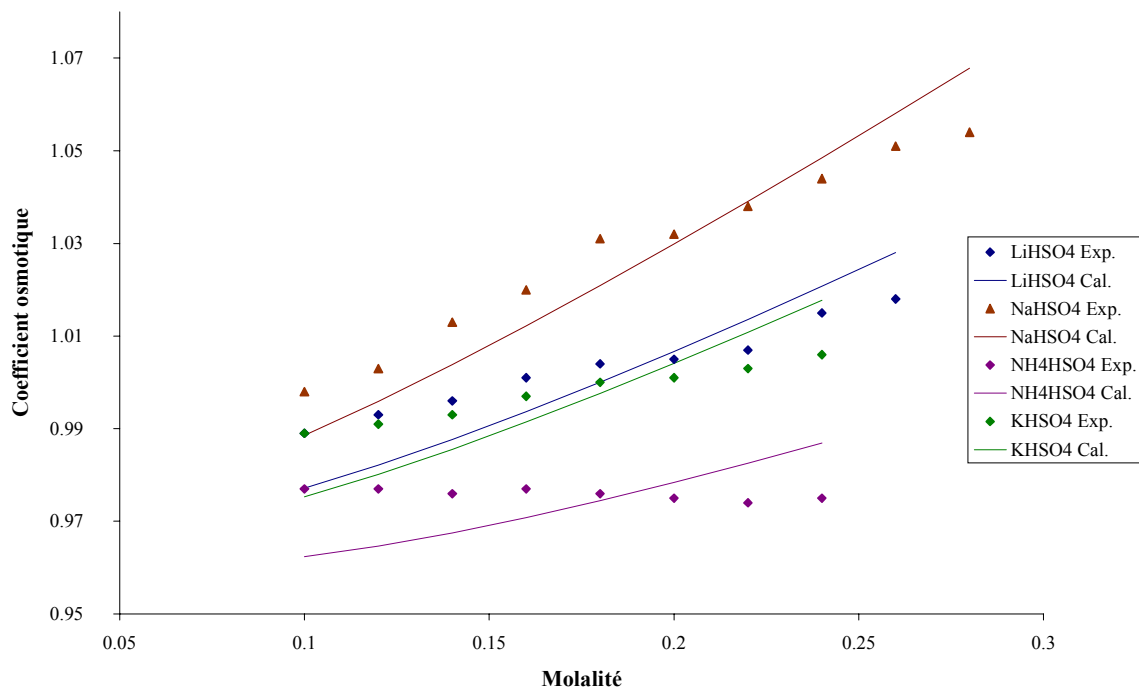


Figure 4-17 : Coefficients osmotiques de systèmes d'hydrogenosulfates ~ points expérimentaux et courbes calculées avec les W_{ca} et le rayon de HSO_4^- ajustés.

4.5.4 Étude des systèmes d'acides à 25°C.

Nous avons procédé à une réévaluation de la taille du cation H^+ , à partir de données expérimentales de coefficients osmotiques de différents systèmes d'acides (voir la Figure 4-18). L'optimum a été obtenu pour $\sigma_{\text{H}^+} = 2,382 \text{ \AA}$, avec un écart standard de 0,81%.

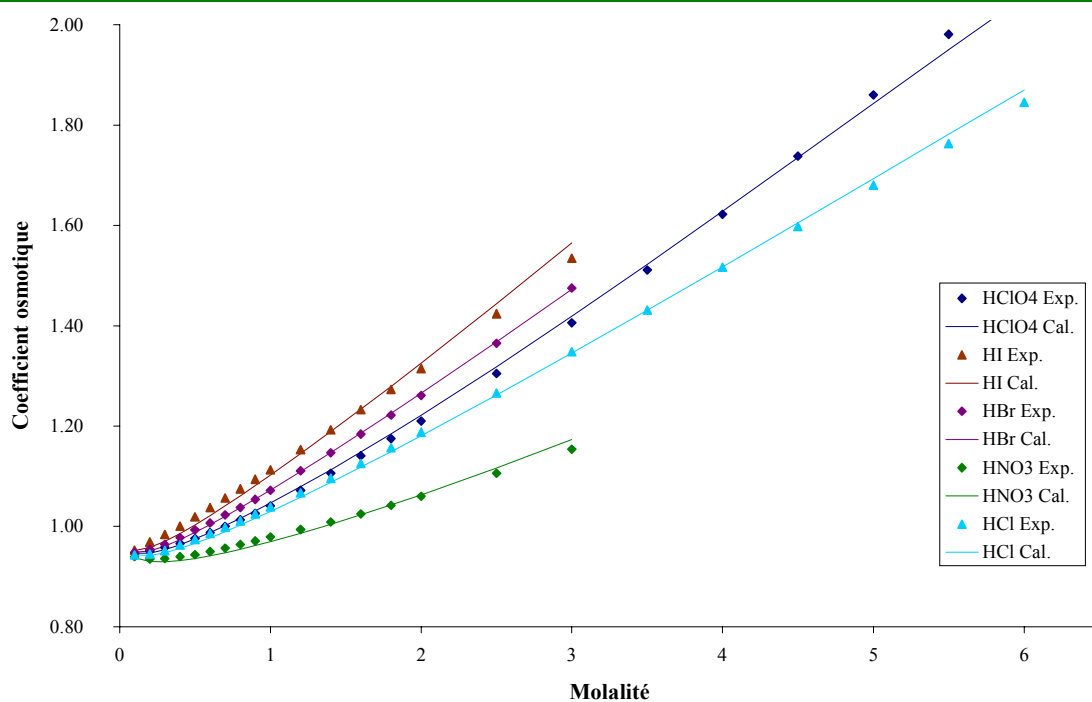


Figure 4-18 : Coefficients osmotiques de systèmes d'acides ~ points expérimentaux et courbes calculées avec les W_{ca} et le rayon de H^+ ajustés.

4.5.5 Étude des systèmes $H_2O - H_2SO_4$ à $25^\circ C$.

Dorénavant, les rayons de solvation des espèces ioniques considérés sont $\sigma_{H^+} = 2,382 \text{ \AA}$ (ajusté sur les données d'acides), $\sigma_{SO_4^{2-}} = 2,172 \text{ \AA}$ (ajustés sur les coefficients osmotiques) et $\sigma_{HSO_4^-} = 2,06 \text{ \AA}$ (thermochimique).

4.5.5.1 *Résultats obtenus sans corrélation des paramètres d'interactions anioniques.*

Comme les coefficients osmotiques des sels du sulfate ne suivent pas l'effet de tailles observé pour les halogénures, qui constitue la base des corrélations des paramètres du modèle, il n'est pas étonnant qu'il faille lever un certain nombre de ces corrélations.

Dans un premier temps, nous avons essayé de maintenir les corrélations permettant le calcul des diamètres solvatés et des covolumes anioniques. Nos essais ont montré que l'ajustement des paramètres d'interactions anioniques ne suffit pas pour obtenir une représentation acceptable des données expérimentales.

En effet, la Figure 4-19 illustre le type d'estimation que permet le modèle selon ces hypothèses. Il apparaît que les courbes de composition calculées par le modèle ne sont pas du tout cohérentes avec les données expérimentales, le modèle prévoit bien moins d'ions sulfate en solution qu'il semble en avoir selon les mesures expérimentales. De plus, aux hautes concentrations en acide, c'est-à-dire pour des fractions molaires apparentes d'acide sulfurique $x_{H_2SO_4}^{apparente} \geq 0,15$, les activités des espèces en solution divergent rapidement, celle de l'ion SO_4^{2-} atteint notamment de très fortes valeurs. Au delà de cette limite, des problèmes numériques importants se produisent, à l'origine par exemple des discontinuités anormales des courbes estimant les fractions molaires des espèces en solution ou le coefficient osmotique apparent.

Ainsi, la levée des corrélations des paramètres d'interactions anioniques ne suffit pas, décorréler l'ensemble des paramètres anioniques semble alors inévitable.

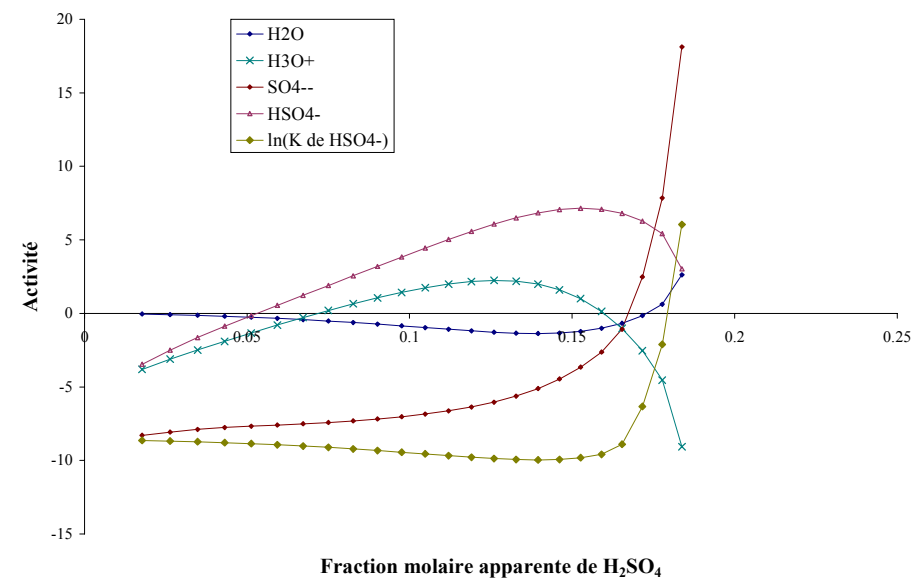
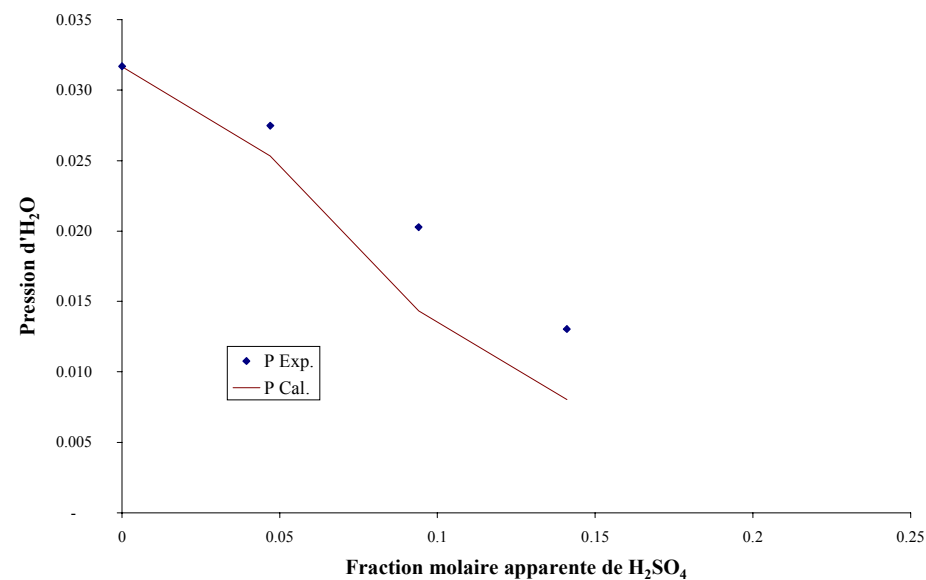
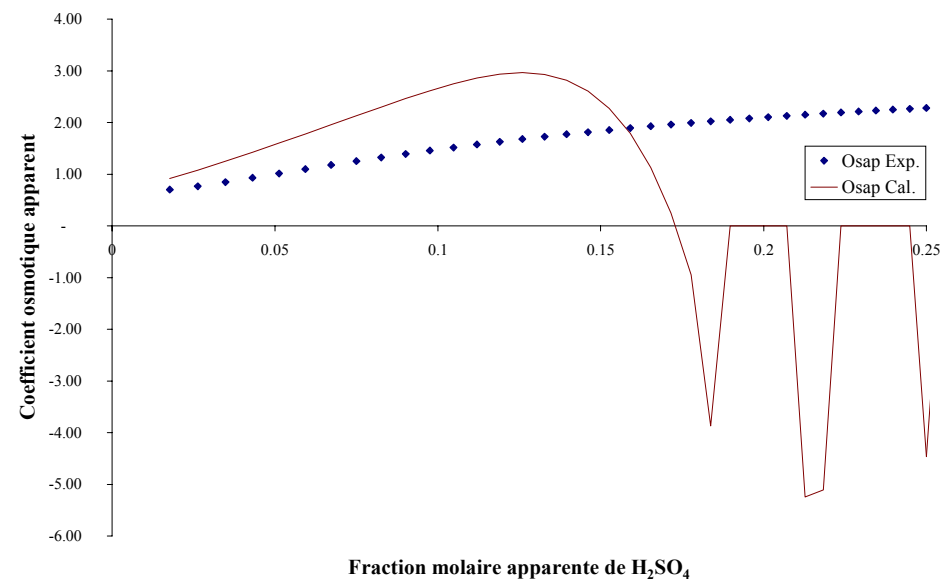
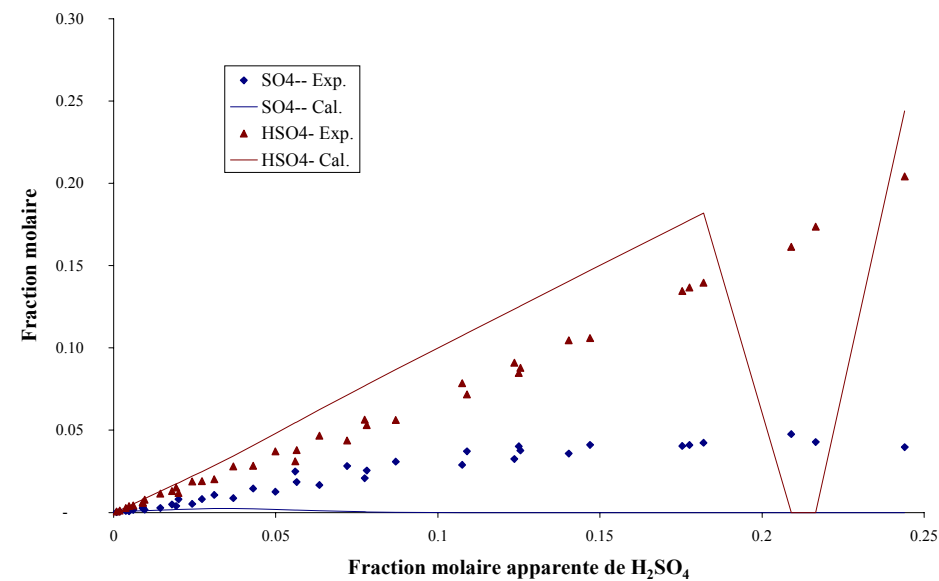


Figure 4-19 : Composition, coefficient osmotique apparent, pression et activités estimés par le modèle ~ Ajustement des paramètres d'interactions anioniques.

4.5.5.2 Résultats obtenus sans aucune corrélation de paramètres anioniques.

Suite à l'essai précédent, nous avons considéré un domaine restreint en concentration ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,15$), et ajusté l'ensemble des paramètres anioniques. Les valeurs optimales obtenues sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{les diamètres anioniques : } & \sigma_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{ionique}} = 1,4736 \text{ \AA} & \text{et} & \sigma_{\text{HSO}_4^-}^{\text{ionique}} = 3,7669 \text{ \AA} \\
 \text{les covolumes anioniques : } & b_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0320 \cdot 10^{-5} & \text{et} & b_{\text{HSO}_4^-} = 2,8254 \cdot 10^{-5} \\
 \text{les interactions anioniques : } & W_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}} = 7,0711 \cdot 10^{-4} & \text{et} & W_{\text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_4^-} = 1,1146 \cdot 10^{-4} \\
 & W_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_4^{2-}} = -1,4353 \cdot 10^{-4} & \text{et} & W_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{HSO}_4^-} = -7,6379 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned}$$

Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-20. L'écart standard relativement important pour les données de composition peut s'expliquer par la dispersion inhérente à ce type de données expérimentales.

Écart standard global : 12,96%			
Type de données expérimentales	Nombre de points	Domaine (pression en bar)	Écart standard en %
Composition	32	$0,0009 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,1470$	16,72
Pression d'H ₂ O	4	$0,013 < P(\text{H}_2\text{O}) < 0,317$	0,96
Coefficient osmotique apparent	18	$0,7033 < \Phi^{\text{apparent}} < 1,8164$	2,50

Tableau 4-20 : Résultats obtenus en levant toutes les corrélations anioniques.

Les courbes présentées à la Figure 4-20 donnent une représentation acceptable, au prix de la levée de toutes les corrélations du modèle.

Cependant, l'inflexion des courbes calculées à l'extrémité supérieure du domaine de concentration considéré (notamment pour le coefficient osmotique apparent) est révélateur de la difficulté à faire converger le modèle et à déterminer des paramètres satisfaisants pour représenter les données expérimentales.

Si l'on étend le domaine de concentration de la modélisation sans avoir recours à un réajustement des paramètres, c'est-à-dire en effectuant juste une évaluation prédictive, l'estimation fournie par le modèle est exécrable comme en témoigne la Figure 4-21.

Ainsi, au delà de la fraction molaire apparente limite ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} \approx 0,15$) pour laquelle les paramètres ont été déterminés, les courbes calculées ne suivent plus du tout les points expérimentaux, et on peut alors se demander si le modèle déterminé précédemment a bien une cohérence physique.

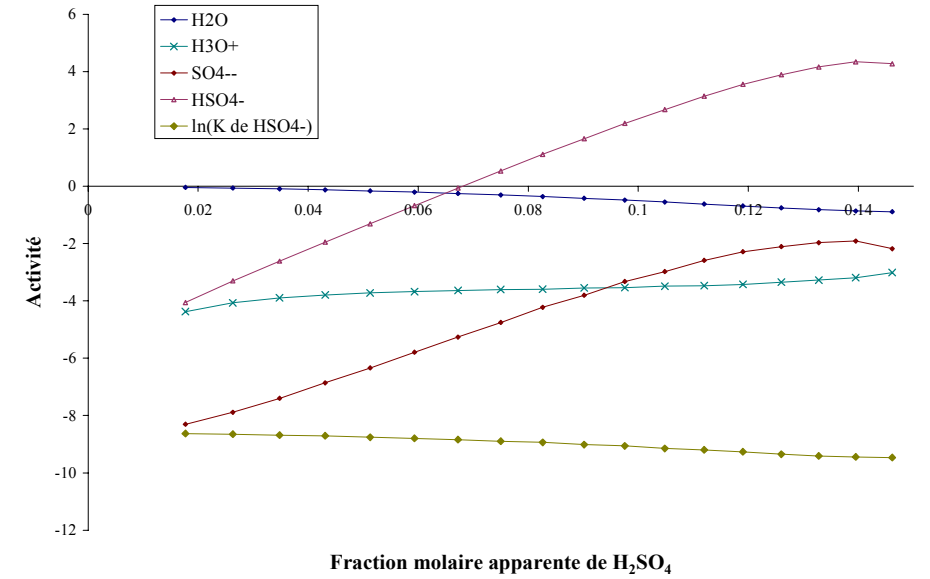
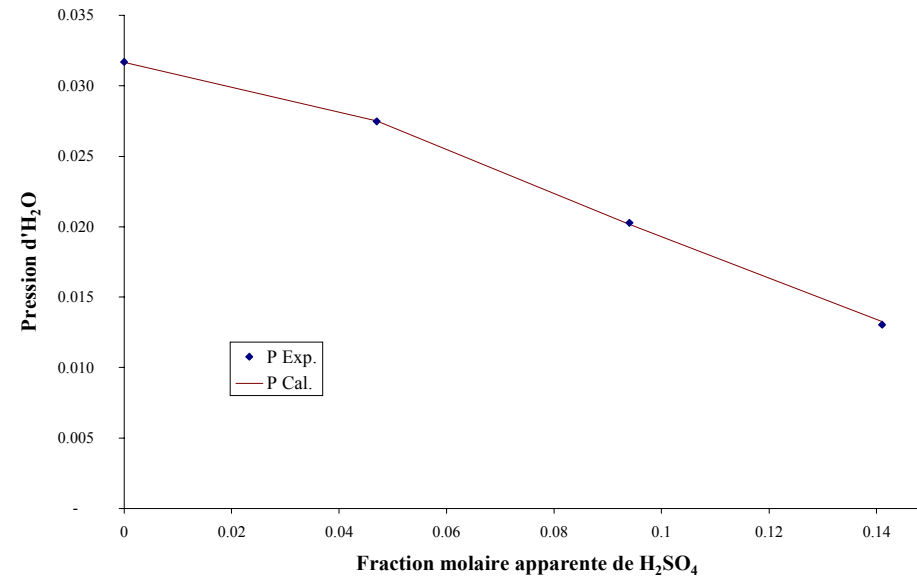
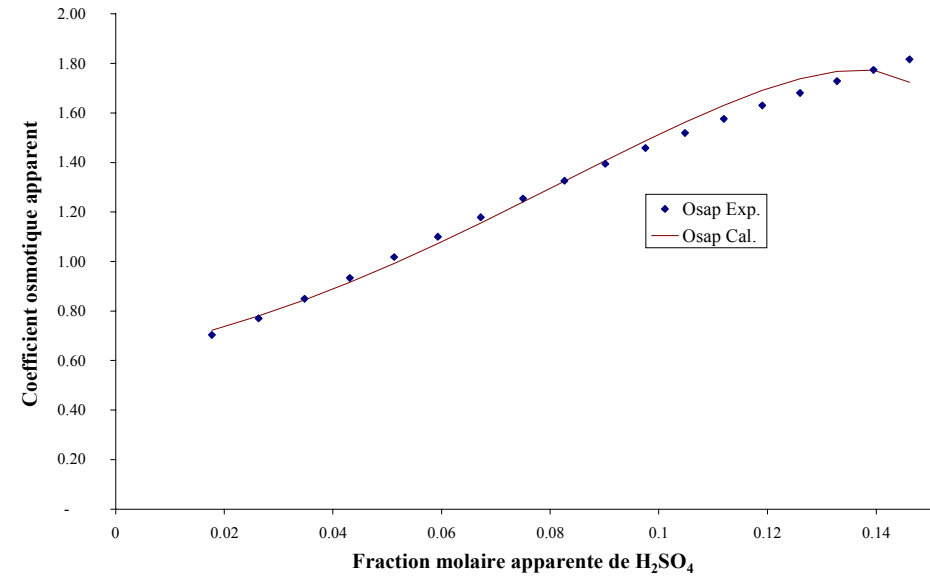
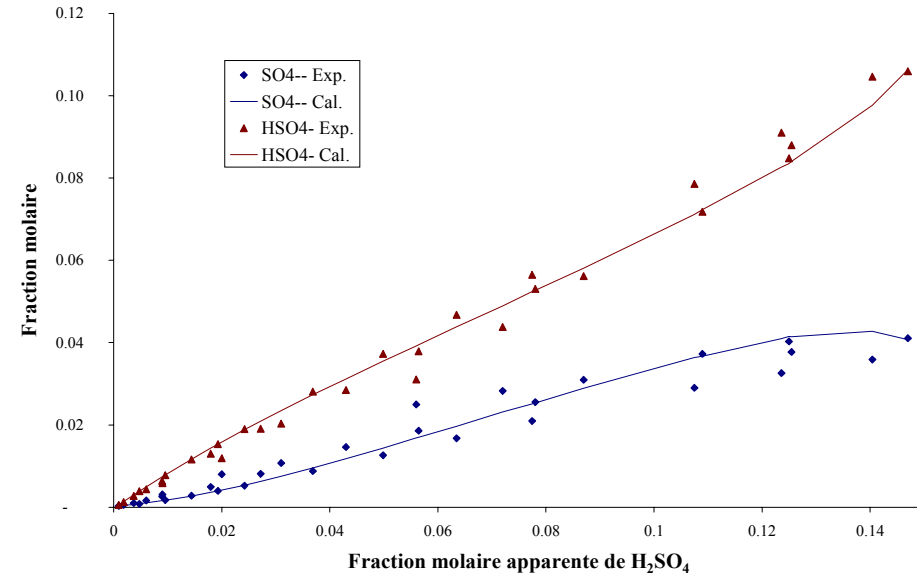


Figure 4-20 : Composition, coefficient osmotique apparent, pression et activités estimés par le modèle ~ Ajustement de l'ensemble des paramètres anioniques.

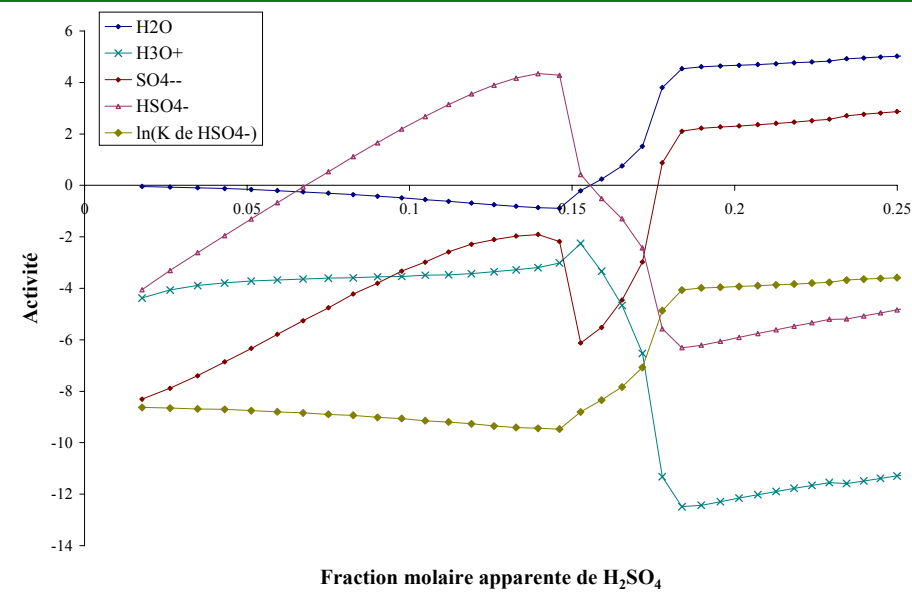
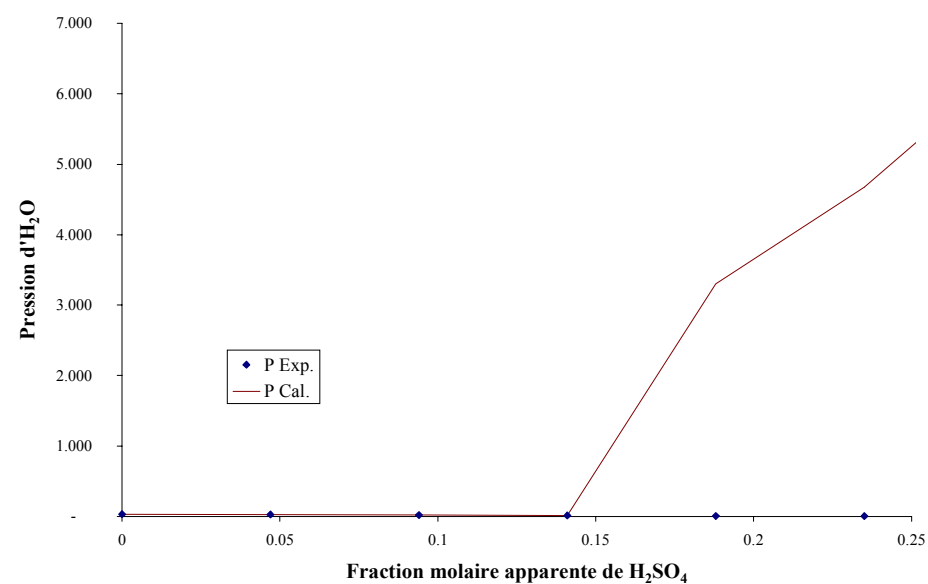
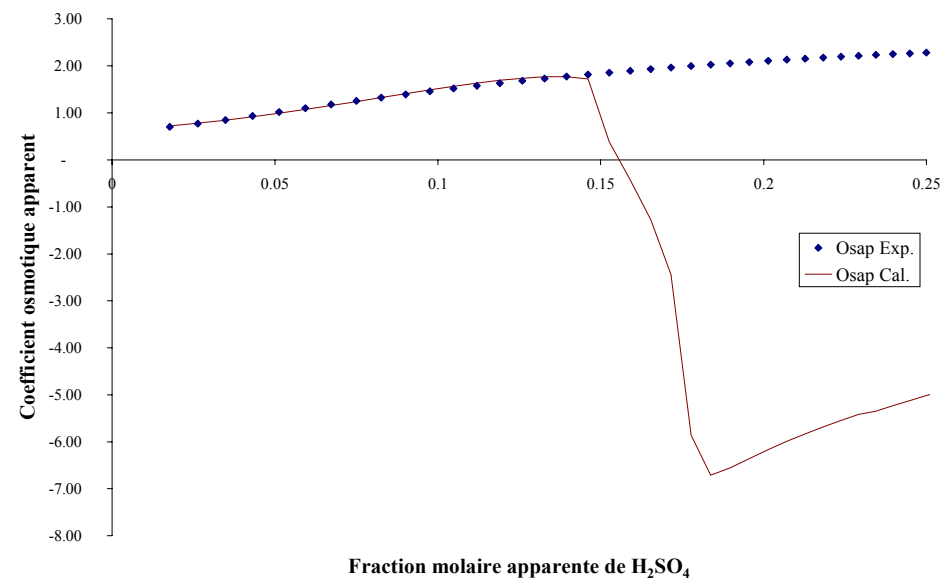
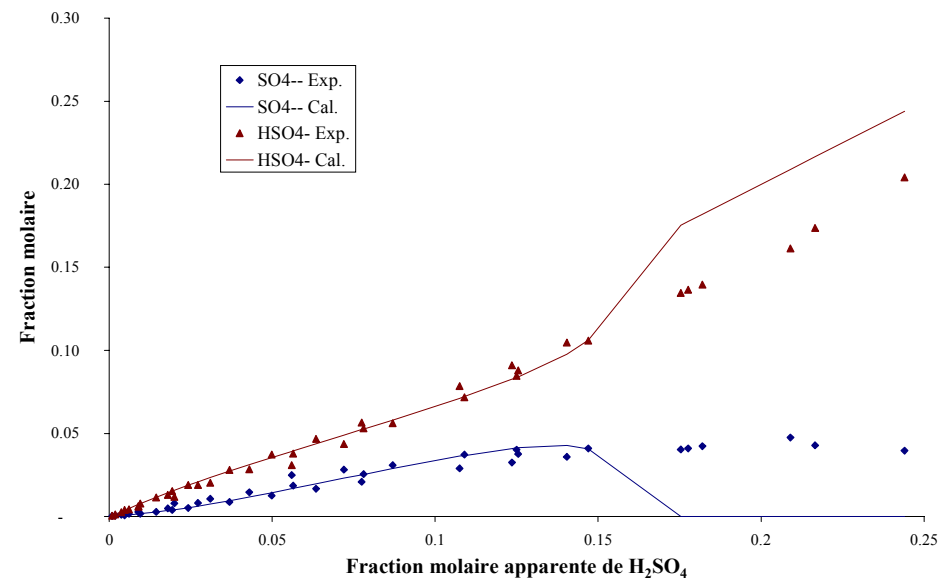


Figure 4-21 : Composition, coefficient osmotique apparent, pression et activités estimés par le modèle ~ Extension du domaine de modélisation sans réajustement des paramètres anioniques.

Le réajustement des paramètres sur le domaine étendu conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{les diamètres anioniques : } & \sigma_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{ionique}} = 0,96721 \text{ \AA} & \text{et} & \sigma_{\text{HSO}_4^-}^{\text{ionique}} = 2,4939 \text{ \AA} \\
 \text{les covolumes anioniques : } & b_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,2897 \cdot 10^{-5} & \text{et} & b_{\text{HSO}_4^-} = 1,4363 \cdot 10^{-5} \\
 \text{les interactions anioniques : } & W_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}} = 6,7592 \cdot 10^{-4} & \text{et} & W_{\text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_4^-} = 1,3868 \cdot 10^{-4} \\
 & W_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_4^{2-}} = -1,8391 \cdot 10^{-4} & \text{et} & W_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{HSO}_4^-} = -4,3642 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned}$$

Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-21.

Écart standard global : 13,94%			
Type de données expérimentales	Nombre de points	Domaine (pression en bar)	Écart standard en %
Composition	72	$0,0009 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,2090$	18,78
Pression d'H ₂ O	5	$0,00748 < P(\text{H}_2\text{O}) < 0,03169$	1,55
Coefficient osmotique apparent	28	$0,7033 < \Phi^{\text{apparent}} < 2,13060$	4,96

Tableau 4-21 : Résultats obtenus en levant toutes les corrélations anioniques ~ Extension du domaine.

Le réajustement des paramètres permet d'obtenir une modélisation plus cohérente sur le domaine étendu en concentration (voir la Figure 4-22).

Ceci étant, la courbe calculée du coefficient osmotique apparent présente toujours une inflexion importante au delà de $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} \approx 0,15$. De plus, il est à noter que ce réajustement des paramètres du modèle conduit à des diamètres anioniques bien plus faibles que ceux obtenus précédemment. D'autres essais à plus fortes concentrations, ont conduit à des tailles d'espèces sulfate nulles, ce qui laisserait à penser que la difficulté rencontrée pour modéliser ce système viendrait principalement de la partie électrolytique du modèle. L'affaiblissement des diamètres anioniques revient de fait à amoindrir la contribution électrolytique du modèle.

Le modèle repose sur une description complexe des interactions régnantes au sein des solutions d'électrolytes, et les fortes contraintes qu'impose le modèle assurent, en principe, une cohérence physico-chimique de la représentation qu'il fournit. Ainsi, si malgré la levée de toutes les corrélations du modèle, la représentation obtenue ne peut pas être étendue sans réajustement des paramètres, et si elle est, de fait, tributaire d'un réajustement pour chaque domaine de concentration considéré, on peut se demander s'il n'y a pas un problème plus profond qui rend la détermination des paramètres optimaux asservie aux bornes de concentrations considérées.

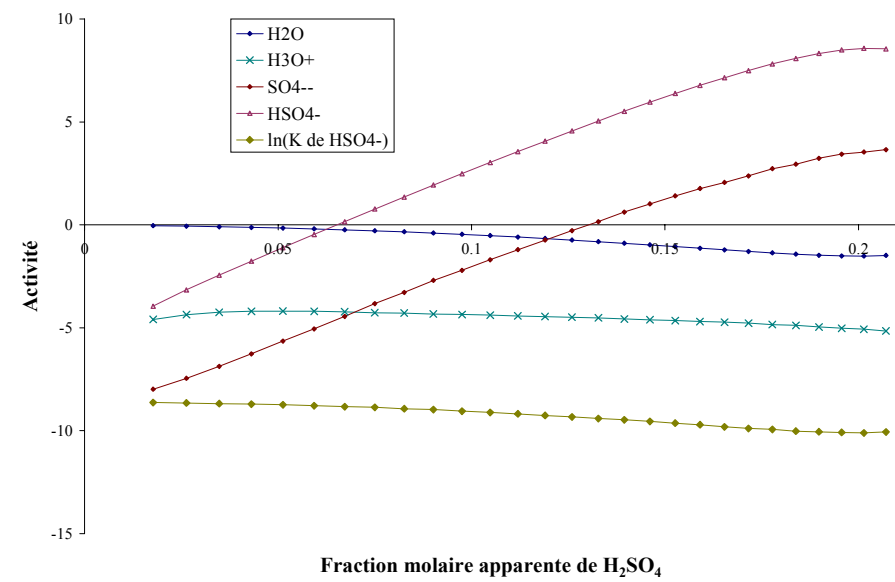
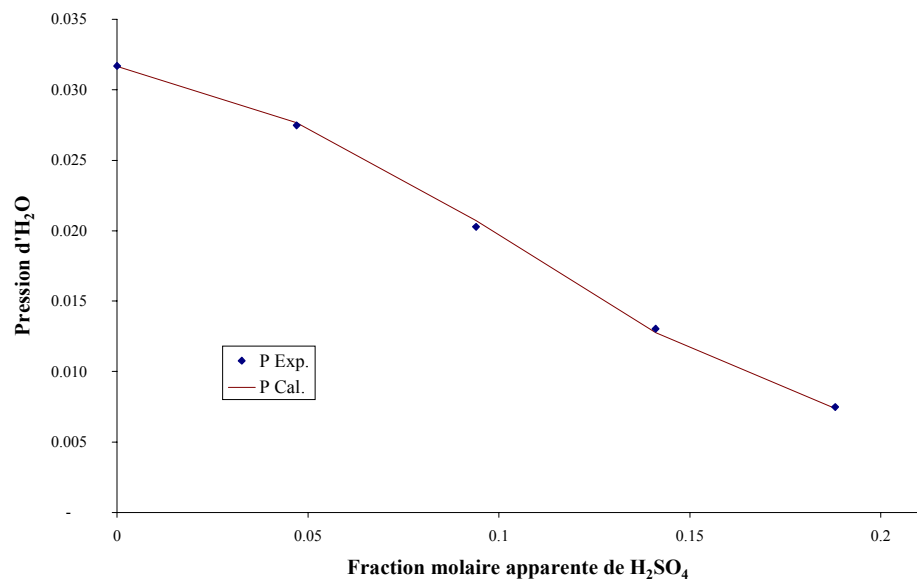
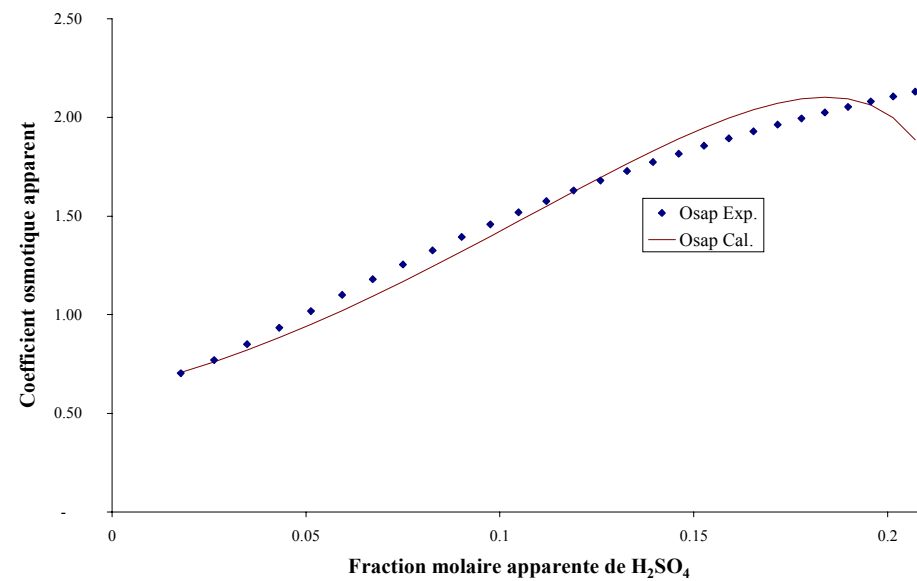
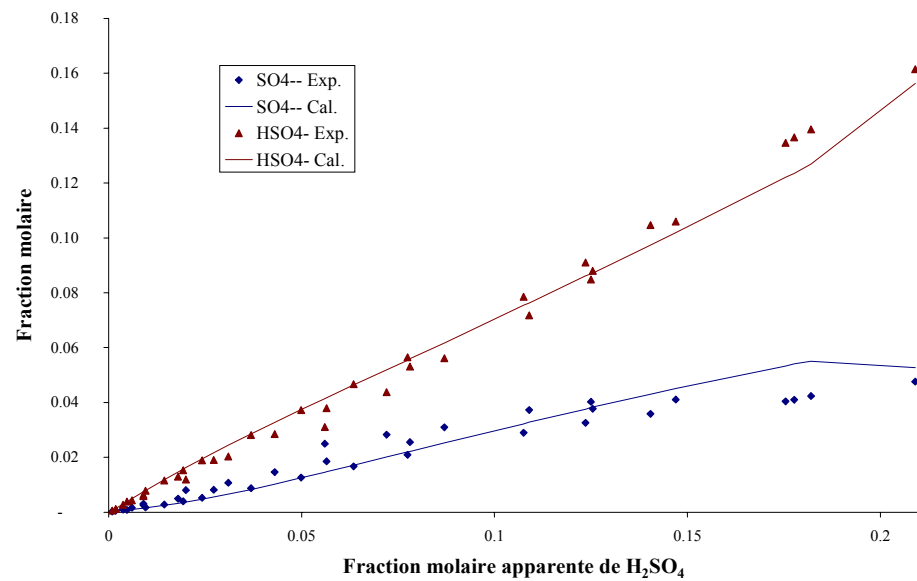


Figure 4-22 : Composition, coefficient osmotique apparent, pression et activités estimés par le modèle.

4.5.5.3 Conclusion partielle concernant la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C.

Les premiers essais de modélisation des solutions aqueuses d'acide sulfurique ont permis de mettre en évidence que la représentation des données expérimentales par le modèle ne pouvait pas être réalisée sans la levée de toutes les corrélations des paramètres anioniques, et pour finalement donner un résultat somme toute que moyennement satisfaisant.

Le fait que les systèmes comportant des sulfates en solution ne suivent pas les corrélations telles qu'elles ont été définies au sein du modèle semblent bien évidemment être à l'origine de ces difficultés de représentation, laquelle ne peut aboutir qu'au prix de l'ajustement abusif de tous les paramètres anioniques.

Par ailleurs, les valeurs d'activité estimées par le modèle pour les espèces en solution sont très élevées et les concentrations calculées sont trop faibles par rapport aux données expérimentales : ces deux points laissent à penser qu'il existe une incohérence entre ces données d'origine spectroscopique et les constantes de dissociation issues de mesures électrochimiques. L'ajustement de l'ensemble des paramètres anioniques du modèle peine vainement à pallier cette incohérence.

La suite de ce chapitre présente les modifications réalisées au niveau du modèle afin d'obtenir de meilleurs résultats quant à la représentation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C. Nous exposerons aussi l'approche choisie afin de remédier à l'écart intrinsèque existant entre les compositions calculées à partir des constantes de dissociation issues de mesures électrochimiques à dilution infinie, et celles mesurées par spectroscopie dans des milieux à concentrations élevées.

4.6 Modification de la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C.

4.6.1 *Positionnement du problème.*

Le modèle initial, qui a été utilisé dans les paragraphes précédents, est fondamentalement basé sur un ensemble de corrélations reliant ses paramètres (covolumes et paramètres d'interactions pour les anions et les cations) à des diamètres solvatés.

L'application de ces corrélations permet une parfaite représentation des systèmes d'halogénures. Cependant, afin de représenter des systèmes comportant d'autres anions, des oxyanions par exemple, il s'avère difficile de maintenir toutes les corrélations du modèle. Ainsi, nos premiers essais de modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ont nécessité l'ajustement de l'ensemble des paramètres anioniques.

L'une des raisons susceptibles d'expliquer pourquoi la représentation des systèmes d'oxyanions est si éloignée de ce que l'on obtient pour des systèmes d'halogénures est que les diamètres solvatés utilisés par le modèle ne tiennent pas suffisamment compte de l'effet des ions sur la structure du solvant.

Pour tenir compte de ce pouvoir de structuration ou de déstructuration qu'ont les ions sur le solvant, le modèle a été modifié dans le cadre de la thèse de Glen Millot¹⁶⁴ (2002), parallèlement à ce présent travail.

4.6.2 *Modification du modèle d'équation d'état pour la représentation des solutions d'oxyanions.*

4.6.2.1 *Nouvelles corrélations reliant les paramètres du modèle aux diamètres solvatés.*

A présent, toutes les corrélations du modèle sont basées sur des diamètres ioniques caractéristiques, déterminés une fois pour toutes à partir d'un ajustement portant sur des coefficients d'activité expérimentaux. Une banque de données comportant les propriétés des différentes espèces chimiques étudiées a ainsi été enrichie de ces diamètres solvatés, qui peuvent à présent être utilisés pour déterminer les paramètres du modèle pour la représentation d'un système spécifique.

Le Tableau 4-22 reprend un certain nombre de ces diamètres ioniques déterminés sur des systèmes élémentaires.

Les équations qui sous-tendent le modèle dorénavant employé sont identiques à celles présentées au Paragraphe 4.2 (page 157), le même type de paramètres y interviennent, seules les corrélations appliquées à ces derniers ont été modifiées.

Tous les paramètres intervenant dans les différentes corrélations ont été ajustés à partir de 926 données de coefficients d'activité moyens portant sur 59 systèmes, la molalité maximale pour ces séries de données atteignant en générale 5 à 6 mol.kg⁻¹. Cet ajustement a conduit à un écart standard relatif de 6,6%. L'utilisation de données de coefficients d'activité moyens, plutôt que de coefficients osmotiques, rend l'ajustement plus difficile, dans la mesure où ce

type de données varie sur un plus large domaine de valeurs, mais elle est mieux adaptée aux calculs des équilibres.

<i>Cation</i>	<i>Diamètre (Å) utilisé</i>	<i>Anion</i>	<i>Diamètre (Å) utilisé</i>
H ₃ O ⁺	3,2547	OH ⁻	3,9818
Li ⁺	3,2603	SO ₄ ²⁻	3,9576
Na ⁺	3,1088	HSO ₄ ⁻	5,1724
NH ₄ ⁺	3,0809		
K ⁺	3,0678		
Rb ⁺	3,0582		
Cs ⁺	3,0474		

Tableau 4-22 : Diamètres ioniques utilisés.

4.6.2.2 Corrélation entre covolumes et diamètres ioniques.

Les diamètres ioniques utilisés sont ceux contenus dans la banque de données des propriétés chimiques. Les valeurs des covolumes sont alors déterminées à partir de ces diamètres solvatés selon la relation :

$$b_i = \frac{N\pi}{6} \cdot (\sigma_i)^3 \quad (4-61)$$

4.6.2.3 Corrélation entre paramètres d'interactions ioniques et diamètres ioniques.

Dans cette version du modèle, les interactions entre anions et solvant, comme celles entre cations et solvant, sont prises en considération. De plus, ces paramètres sont eux-aussi corrélés aux diamètres solvatés selon la relation :

$$W_{i,H_2O} = \lambda_3 \cdot (\sigma_i) + \lambda_4 \quad (4-62)$$

Les paramètres de corrélation λ_3 et λ_4 ont été déterminés pour différents groupes d'espèces chimiques, et selon l'effet de ces ions sur la structure du solvant (approche similaire de celle présentée dans Harned et Owen⁶⁸ (1955)).

Le Tableau 4-23 donne les valeurs de ces paramètres, selon le type d'ions considéré, utilisés dans le cadre de notre étude.

<i>Paramètres de corrélation des W_{i,H_2O}</i>		
	λ_3	λ_4
Cations	1492,64	-3952,71
Oxyanions (HSO ₄ ⁻)	-2,05306	-670,8
Sulfates	-364,15	448,3
Petits anions (OH ⁻ , F ⁻)	-105,416	302,09

Tableau 4-23 : Valeurs des paramètres de corrélation des W_{i,H_2O} , selon le type d'ions.

Une corrélation similaire à celle présente au sein du modèle initial permet d'estimer les paramètres d'interaction entre anion et cation à partir des diamètres solvatés :

$$W_{c,a} = \lambda_5 \cdot (\sigma_c + \sigma_a)^4 + \lambda_6 \quad (4-63)$$

Deux séries de paramètres (Tableau 4-24) ont été déterminées pour refléter ces interactions dans le cas des électrolytes symétriques ou non-symétriques.

<i>Paramètres de corrélation des W_{ca}</i>		
	λ_5	λ_6
Électrolytes 1 - 1	$3,0945 \cdot 10^{-7}$	$4,2524 \cdot 10^{-4}$
Électrolytes 1 - 2 ou 2 - 1	$-8,21999 \cdot 10^{-7}$	$1,86293 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4-24 : Valeurs des paramètres de corrélation des W_{ca} , selon le type d'électrolytes.

4.6.3 Représentation prédictive des systèmes de sulfates et d'hydrogenosulfates à 25°C.

4.6.3.1 Ajustement du diamètre solvaté de l'anion sulfate.

En appliquant les nouvelles corrélations en fonction des diamètres solvatés sur l'ensemble des systèmes d'électrolytes 1 – 1 de sulfates, il est alors possible d'ajuster le diamètre de l'anion afin d'obtenir une représentation de ces systèmes la plus proche possible des données expérimentales. L'optimisation de ce paramètre anionique conduit à un écart standard de 10,64%, pour un diamètre solvaté $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,9576 \text{ \AA}$.

La Figure 4-23 met en évidence le fait que seuls les systèmes $(\text{Li})_2\text{SO}_4$ et $(\text{K})_2\text{SO}_4$ sont bien représentés, tandis que tous les autres donnent lieu à des écarts plus ou moins importants. Ainsi, si cette nouvelle approche améliore globalement l'estimation des coefficients osmotiques pour ces systèmes (comparativement à la Figure 4-14, page 190, obtenue à l'aide du modèle initial), elle ne permet pas de rendre compte correctement de la spécificité de ces systèmes qui ne suivent pas la loi observée de l'effet de tailles.

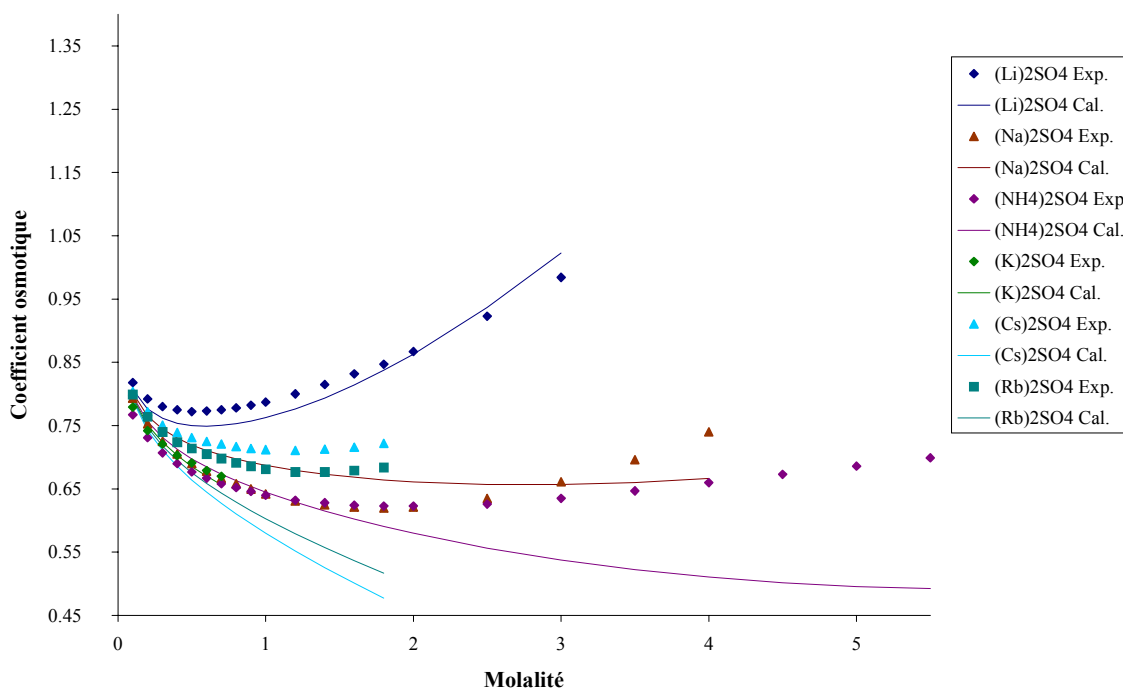


Figure 4-23 : Coefficients osmotiques de systèmes de sulfates ~ points expérimentaux et courbes estimées en appliquant les nouvelles corrélations et en ajustant le diamètre de SO_4^{2-} .

4.6.3.2 Ajustement du diamètre solvaté de l'anion hydrogensulfate.

Si l'on applique une démarche identique pour les systèmes d'hydrogensulfates, le modèle ne permet pas d'obtenir une estimation véritablement satisfaisante. La Figure 4-24 illustre la représentation obtenue. Les données expérimentales couvrent un intervalle de valeurs très restreint, du coup l'échelle est trompeuse, et il faut relativiser l'écart entre les points expérimentaux et les courbes calculées que met en évidence cette figure. L'écart standard est de 5,25%, et l'optimisation conduit à un diamètre solvaté $\sigma_{\text{HSO}_4^-} = 5,1724 \text{ \AA}$. Peu de crédit peut être accordé à cette valeur tant l'optimisation est difficile lorsque l'on dispose de si peu de données expérimentales. Malgré tout, on peut remarquer que le système (Li)HSO₄ devrait pouvoir être bien modélisé, si l'on disposait de plus de données sur un domaine de concentration plus étendu.

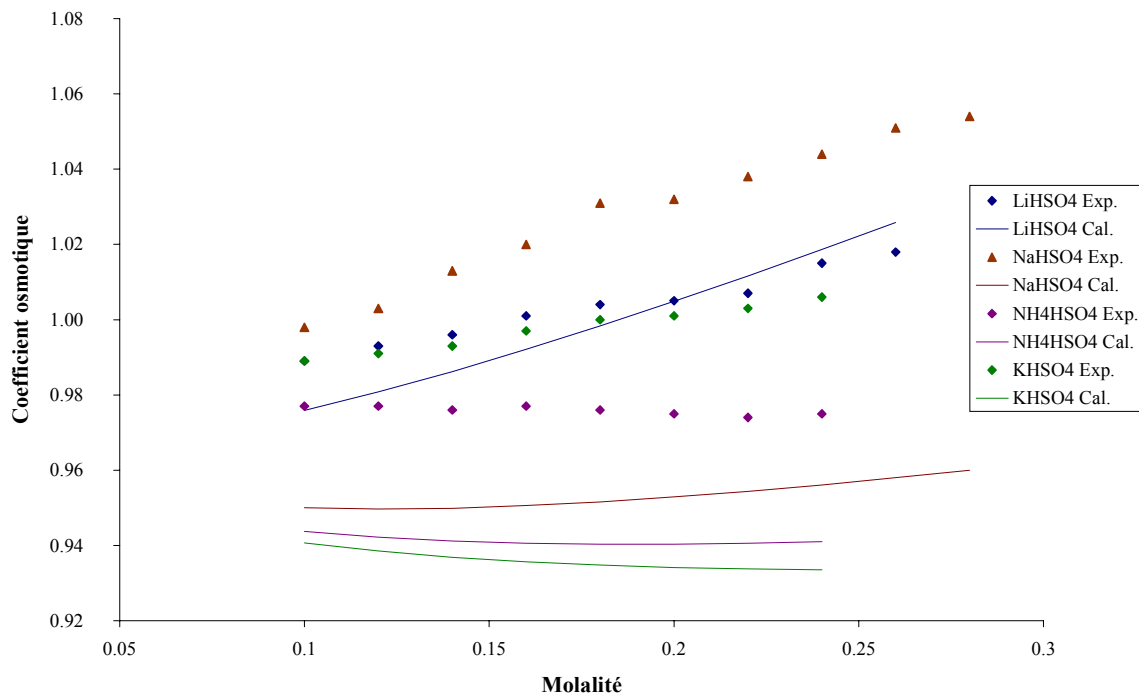


Figure 4-24 : Coefficients osmotiques de systèmes d'hydrogensulfates ~ points expérimentaux et courbes estimées en appliquant les nouvelles corrélations et en ajustant le diamètre de HSO_4^- .

4.6.4 *Représentation prédictive des systèmes $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C.*

4.6.4.1 *Positionnement du problème.*

Les premiers essais que nous avons réalisés (Paragraphe 4.5) ont mis en évidence la difficulté à obtenir une modélisation satisfaisante des grandeurs caractéristiques des solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Le résultat de ces essais n'est pas suffisant, dans la mesure où il implique nécessairement de lever l'ensemble des corrélations du modèle. Cet ajustement forcé de tous les paramètres anioniques donne alors lieu à une représentation du système sur un domaine de concentration donné, sans réelle possibilité d'extension de ce modèle.

De plus, il s'est révélé que les activités des espèces en solution, estimées par le modèle, devaient être étonnement importantes pour compenser l'écart entre les données de composition issues des études spectroscopiques de la littérature et celles calculées à partir des constantes de dissociation de l'acide sulfurique.

4.6.4.2 *Réconciliation des constantes de dissociation et des mesures spectroscopiques.*

Comme en témoigne la difficulté de mettre en œuvre la modélisation du système avec corrélations, il y a une incohérence apparente entre les constantes de dissociation issues des mesures électrochimiques à dilution infinie et les données de composition obtenues par la spectroscopie Raman. Cette incohérence peut s'expliquer par la formation de paires d'ions que suggèrent de multiples recherches antérieures, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique de notre étude spectroscopique.

Au cours de notre étude par spectroscopie Raman des solutions aqueuses d'acide sulfurique, nous avons montré qu'il était notamment possible d'identifier trois pics principaux : en 985 cm^{-1} attribué à l'espèce SO_4^{2-} , en 1050 cm^{-1} caractéristique de HSO_4^- , et en 1037 cm^{-1} correspondant à une autre forme d'hydrogenosulfate, probablement la paire d'ions $\text{HSO}_4^-\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{HSO}_4^{2-\text{paire}}$).

Nous n'avons pas éprouvé la nécessité de supposer l'existence de la paire d'ions $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ ($\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$) pour mener à son terme notre étude quantitative, à partir de nos mesures expérimentales. Par ailleurs, l'analyse de nos spectres ne nous a pas permis d'identifier un pic spécifique à cette espèce ionique.

Cependant, il est possible que la paire d'ions $\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ fournisse une contribution propre située au sein du pic en 985 cm^{-1} que l'on a attribué à l'espèce SO_4^{2-} libre en solution. Le traitement des données spectroscopiques que l'on a mené n'implique pas nécessairement que les espèces sulfate libres et de paires répondent au même endroit et avec le même coefficient de réponse, ce qui pourrait paraître plus qu'étonnant. En fait, cela signifie que le pic en 985 cm^{-1} est représentatif, par le coefficient de réponse qui lui est associé, d'une vibration que l'on retrouve de façon identique dans les deux espèces $\text{SO}_4^{2-\text{libre}}$ et $\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$. On a alors, la relation :

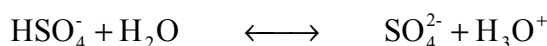
$$[\text{SO}_4^{2-}]^{\text{apparente}} = [\text{SO}_4^{2-\text{libre}}] + [\text{SO}_4^{2-\text{paire}}] = \frac{\text{Aire}_{985}}{\text{Aire}_{\text{référence}}} \cdot \frac{1}{k_{985}} \quad (4-64)$$

Ainsi, la quantité de sulfate, que l'on a déduite de notre étude quantitative des solutions aqueuses d'acide sulfurique, n'est autre qu'une concentration apparente en sulfate, comprenant les concentrations réelles des deux espèces $\text{SO}_4^{2-\text{libre}}$ et $\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$, coexistantes en solution. Rappelons que l'existence de cette paire d'ions n'a jamais été clairement établie par l'identification d'un pic spécifique bien défini, mais elle n'est pas à exclure, dans la mesure où nous avons par ailleurs mis en évidence la présence de HSO_4^- .

Les constantes de dissociation issues de la littérature sont sensées correspondre à celles à dilution infinie. Elles conviennent donc à une situation de dissociation maximale de l'acide, où a priori les paires d'ions, pouvant exister à plus fortes concentrations en acide, sont totalement dissociées. Ces constantes à dilution infinie décrivent alors un système ne comportant que les espèces H_3O^+ , SO_4^{2-} et HSO_4^- en solution.

À l'inverse, lorsque l'on exploite les données issues de la spectroscopie Raman, celles-ci sont mesurées pour des systèmes à concentration plus ou moins forte, et non à dilution infinie où l'on n'obtiendrait pas d'intensité spectrale exploitable. Ces systèmes peuvent alors donner lieu à des complexations ou à des associations ioniques, telles que la formation de paires d'ions, favorisée par la forte concentration en acide.

Dans la littérature, pour l'équilibre :



la constante d'équilibre à dilution infinie s'écrit :

$$K_{d2} = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4-65)$$

L'application directe de cette constante d'équilibre, en négligeant les coefficients d'activité, conduit à des concentrations en SO_4^{2-} trop faibles, de 10 à 100 fois, par rapport à ce que nous donnent les mesures spectroscopiques Raman. La compensation de cet écart nécessite alors des coefficients d'activité démesurés.

Pour s'en convaincre, une analogie avec ce que l'on a en milieu chlorure peut être faite : les coefficients d'activité moyens pour des solutions de LiCl et de HCl sont du même ordre de grandeur (voir la Figure 4-25), il devrait donc en être de même pour les solutions de $(\text{Li})_2\text{SO}_4$ et de H_2SO_4 .

Par les mesures effectuées en spectroscopie Raman, et à partir des pics déconvolués, il est possible d'estimer le rapport de concentrations suivant :

$$R = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (4-66)$$

On peut alors écrire la constante de dissociation sous la forme :

$$K_{d2} = R \cdot \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}} \quad (4-67)$$

Soit, en fonction des coefficients d'activité moyens :

$$K_{d2} = R \cdot \frac{[\gamma_{\pm}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-})]^3}{[\gamma_{\pm}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{HSO}_4^-)]^2} \quad (4-68)$$

Par analogie entre Li^+ et H_3O^+ , le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-})$ peut être calculé. La relation (4-68) permet alors d'estimer le coefficient d'activité moyen pour l'électrolyte $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{HSO}_4^-)$ qui permettrait de réconcilier les données de composition déduites des mesures Raman avec la constante de dissociation à dilution infinie.

Ce coefficient d'activité moyen estimé semble être beaucoup trop important pour un électrolyte 1-1, comme en témoigne la Figure 4-25. Ceci nous invite à penser que la quantité de $\text{SO}_4^{2- \text{ libre}}$ en solution est sur-évaluée dans l'approche spectroscopique.

C'est pourquoi nous envisagerons par la suite la présence de paires d'ions $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, les mesures spectroscopiques correspondant alors à du sulfate apparent, regroupant les espèces $\text{SO}_4^{2- \text{ libre}}$ et $\text{SO}_4^{2- \text{ paire}}$ selon la relation (4-64).

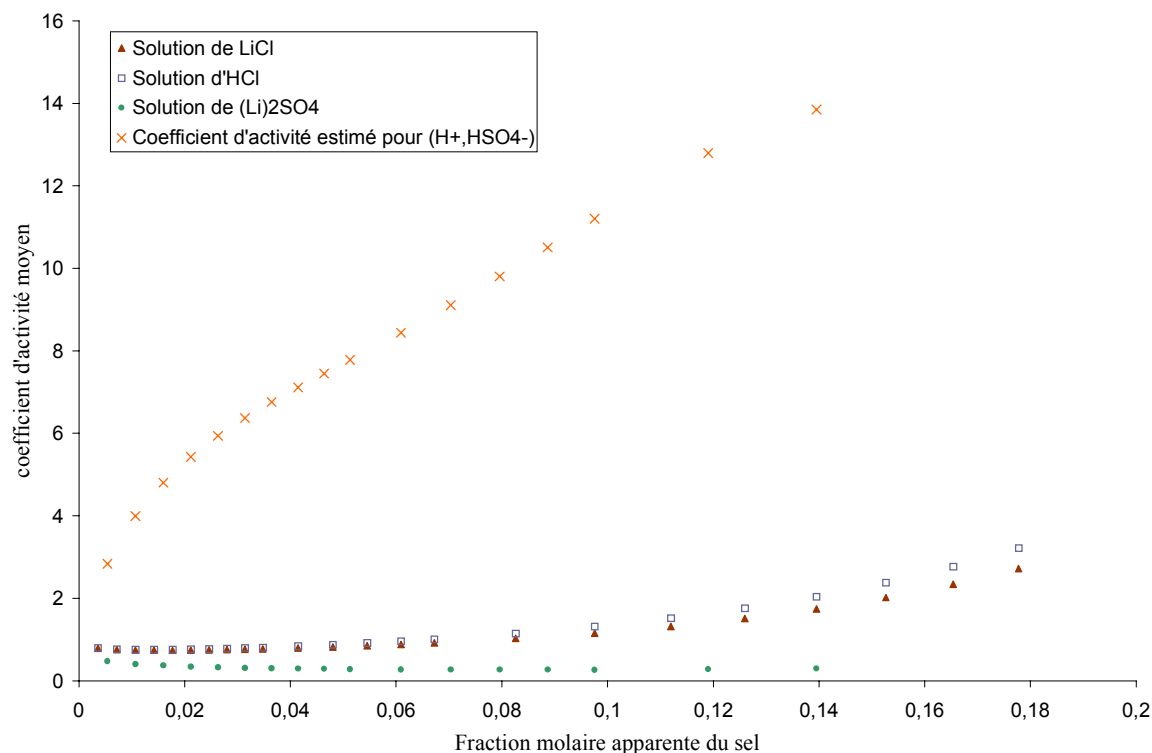
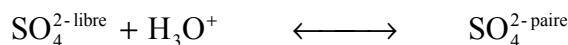


Figure 4-25 : Coefficients d'activité moyens de différents sels comparés au coefficient d'activité moyen estimé pour $(\text{H}^+, \text{HSO}_4^-)$.

4.6.4.3 Résultats obtenus après modification de la modélisation.

Nous avons appliqué le modèle modifié, avec l'ensemble des corrélations et paramètres, présenté au Paragraphe 4.6.2, en prenant l'hypothèse de formation de paires d'ions $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ selon l'équilibre :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_p = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-\text{paire}}}}{a_{\text{SO}_4^{2-\text{libre}}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (4-69)$$

Nous avons donc été amené à optimiser deux paramètres spécifiques aux paires d'ions, la constante d'équilibre K_p et le diamètre solvaté $\sigma_{\text{SO}_4^{2-\text{paire}}}$. Par ailleurs, l'optimisation du diamètre solvaté $\sigma_{\text{HSO}_4^-}$ s'est avérée indispensable.

En considérant un domaine de concentration étendu, similaire à celui que nous avons choisi dans le paragraphe 4.5.5.2, de concentration apparente maximale en H₂SO₄ avoisinant les 9 mol.l⁻¹ ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,215$), nous avons obtenus les paramètres suivants :

$$\ln(K_p) = 7,3900 \quad \sigma_{\text{SO}_4^{2-\text{paire}}} = 3,5840 \text{ \AA} \quad \sigma_{\text{HSO}_4^-} = 3,8250 \text{ \AA}$$

Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-25, et les courbes présentées à la Figure 4-28 témoignent de la représentation ainsi obtenue.

Écart standard global : 48,45%			
Type de données expérimentales	Nombre de points	Domaine (pression en bar)	Écart standard en %
Composition	20	$0,0009 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,2127$	9,28
Pression d'H ₂ O	6	$0,0039 < P(\text{H}_2\text{O}) < 0,0317$	48,25
Coefficient osmotique apparent	37	$0,6728 < \Phi^{\text{apparent}} < 2,2326$	59,97

Tableau 4-25 : Résultats obtenus après modification du modèle, en considérant la formation de $\text{SO}_4^{2-\text{paire}}$.

L'estimation des données de composition en sulfate et en hydrogènesulfate que nous fournit le modèle est pour le moins correcte, et l'écart standard inférieur à 10% est tout à fait acceptable pour ce type de données issues de mesures spectroscopiques.

Cependant, il faut relativiser ce résultat : que la composition du système soit bien représentée est la moindre des choses, dans la mesure où l'on a justement donné à cet effet un large degré de liberté, en ajoutant l'équilibre de formation de paires d'ions. L'optimisation des paramètres revient à mettre de côté la quantité de sulfate à l'origine de l'incohérence entre les données de composition et la seconde constante de dissociation de l'acide sulfurique.

La Figure 4-26 représente les fractions molaires des différentes espèces ioniques estimées par le modèle. La Figure 4-27 met en évidence le fait qu'en considérant la formation de paire d'ions tel que nous l'avons fait, les $\text{SO}_4^{2- \text{paire}}$ représentent la majeure partie des sulfates présents en solution, et les $\text{SO}_4^{2- \text{libre}}$ deviennent alors négligeables. Cela reviendrait à dire que les $\text{SO}_4^{2- \text{libre}}$ n'existent quasiment pas en solution, et qu'ils forment nécessairement des paires d'ions $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$. Le pic en 985 cm^{-1} pourrait alors être attribué exclusivement à l'espèce $\text{SO}_4^{2- \text{paire}}$, les $\text{SO}_4^{2- \text{libre}}$ étant en trop faibles quantités pour donner une intensité spectrale exploitable en spectroscopie Raman.

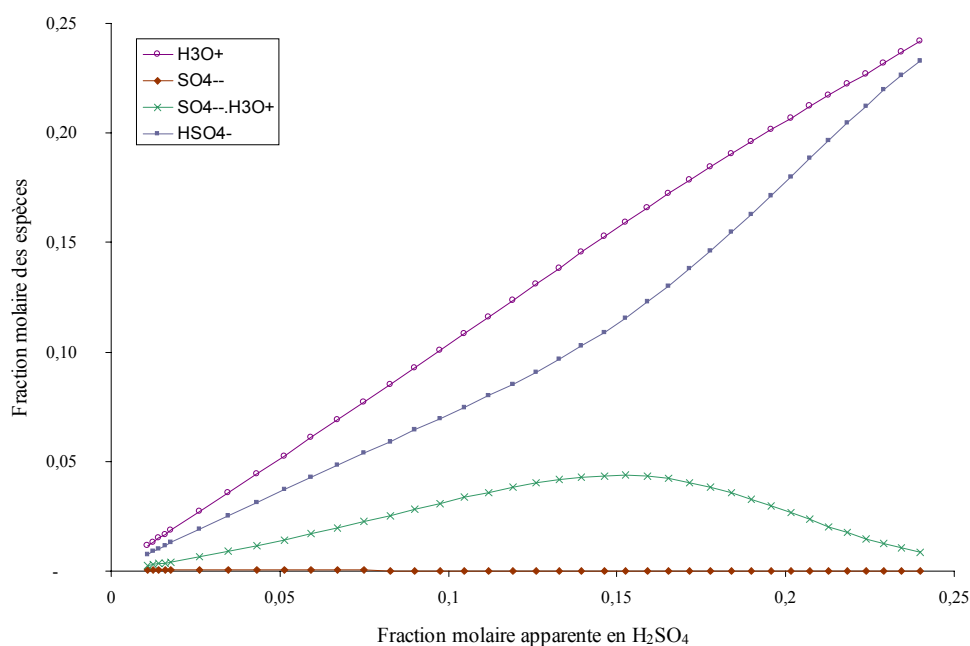


Figure 4-26 : Composition du système estimé par le modèle .

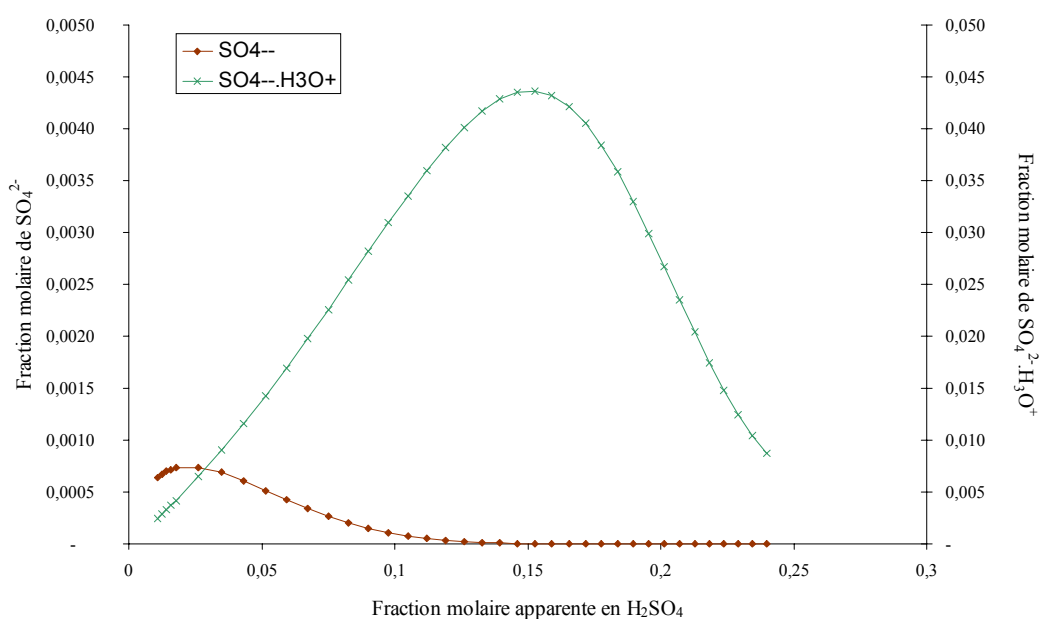


Figure 4-27 : Comparaison des fractions molaires calculées de $\text{SO}_4^{2- \text{libre}}$ et de $\text{SO}_4^{2- \text{paire}}$.

Par ailleurs, outre cette bonne représentation des compositions qu'il faut relativiser, le modèle estime médiocrement les données de pressions totales d'eau et de coefficients osmotiques apparents. Cette divergence de la représentation débute dès que la concentration apparente d'acide sulfurique atteint 5 mol.l^{-1} ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} \approx 0,1$), et s'amplifie sur tout le reste du domaine, ce qui explique les fortes valeurs d'écart standard pour ces types de données expérimentales. Cette divergence des courbes calculées par le modèle correspond à l'évolution importante des activités des espèces ioniques en solution au delà de 5 mol.l^{-1} .

Ainsi, l'hypothèse de formation de paires d'ions $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$, répondant au sein du pic en 985 cm^{-1} , permet de pallier, en apparence, au problème flagrant d'incohérence des données de composition. La modélisation a été effectuée sans nouvelle détermination des coefficients de corrélations des paramètres du modèle, les paramètres optimisés étant uniquement les diamètres de HSO_4^- et de la paire d'ions, ainsi que la constante de formation de cette paire d'ions.

On peut s'interroger, a posteriori, sur le bien fondé du choix consistant à considérer la formation des paires d'ions $\text{SO}_4^{2-}.\text{H}_3\text{O}^+$ en solution. En effet, globalement, il semblerait que cela revienne à déplacer le problème, puisque si les concentrations des espèces sont correctement estimées, c'est grâce à la considération de cette espèce $\text{SO}_4^{2- \text{paire}}$ qui permet de ramener la quantité de $\text{SO}_4^{2- \text{libre}}$ à celle que prédit la seconde constante de dissociation à dilution infinie. Cependant le système est en définitive mal représenté, dans la mesure où toutes les autres grandeurs expérimentales ne sont pas estimées correctement par le modèle.

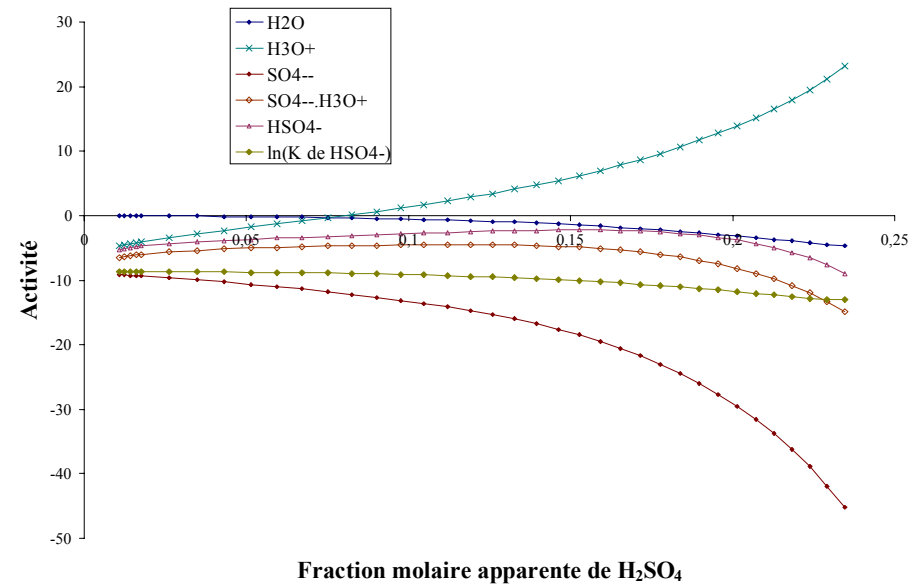
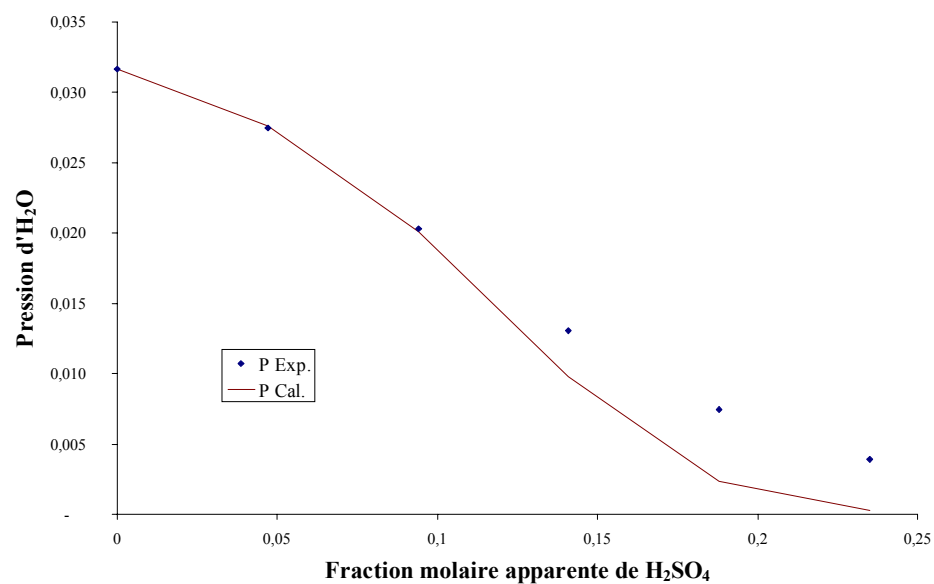
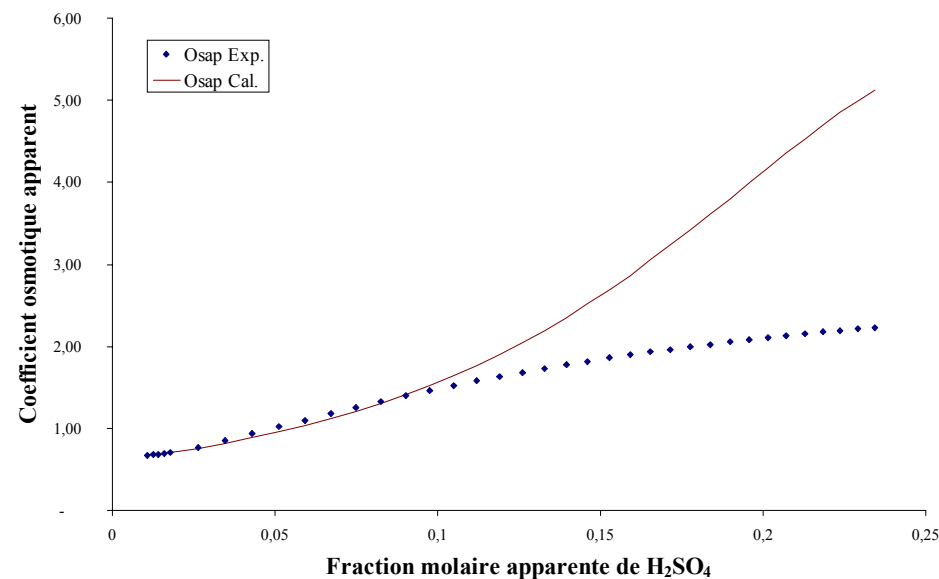
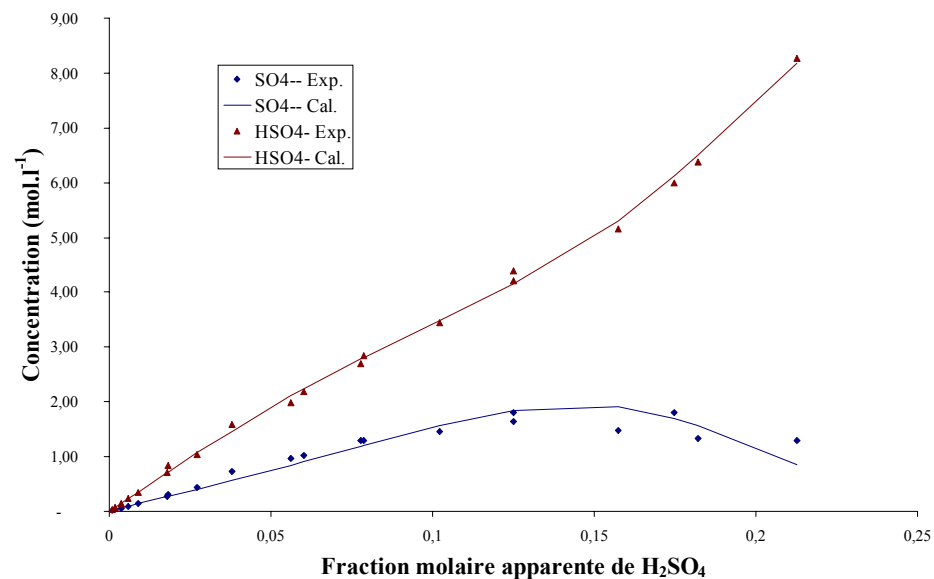


Figure 4-28 : Composition, coefficient osmotique apparent, pression et activités estimés par le modèle ~ Modèle corrélé et considération de la formation de paires d'ions.

4.6.4.4 Conclusion concernant la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C.

Nos essais de modélisation mettent en évidence l'irrégularité des systèmes comportant des ions sulfate en solution par rapport à ce que l'on rencontre classiquement pour les solutions d'électrolytes forts. La singularité des données de coefficients osmotiques, vis-à-vis de la loi de tailles généralement observée, témoigne de ce comportement atypique.

Un modèle à paramètres ioniques corrélés, quel qu'il soit, ne peut pas inverser ce type de comportement hors normes. Ainsi, la nouvelle version du modèle permet seulement de modifier l'intensité de la grandeur d'excès calculée en fonction du degré de solvation des ions, selon la classe de l'anion considéré.

Si cette modification du modèle doit donner, dans l'ensemble, une meilleure représentation des systèmes d'électrolytes, il s'avère que le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ garde malgré tout son comportement très spécifique.

Pour expliquer ce caractère original des systèmes comportant des ions sulfate, différentes hypothèses sont envisageables :

- ♦ les ions SO_4^{2-} ont réellement un effet spécifique sur la structuration du solvant ;
- ♦ les ions SO_4^{2-} donnent lieu à des associations avec des cations, d'autant plus si ceux-ci sont fortement chargés.

Ces deux hypothèses peuvent expliquer que la modélisation est plus ardue encore lorsque l'on étend le domaine de concentration des données expérimentales exploitées.

D'expérience, on sait que le modèle d'équation d'état avec corrélations que l'on emploie donne des résultats remarquables pour des systèmes halogénés. Pour rappel, la représentation des coefficients osmotiques de 28 systèmes halogénés (Fürst et Renon¹³⁷ (1993)) conduit à 1% d'écart en utilisant un modèle de Pitzer à 56 paramètres ajustés et 2,8% avec le modèle d'équation d'état à 6 paramètres de corrélation fixés.

Comparativement, les résultats obtenus dans le cas d'oxyanions sont moins satisfaisants et la raison en est que le modèle se base sur une image trop simple des interactions : tout va bien lorsque l'anion est mono-atomique et donne lieu à peu d'interactions avec le solvant, mais la représentation se dégrade pour des systèmes présentant de fortes interactions ions-solvant.

Pour palier à cette faiblesse du modèle, nous l'avons modifié afin de tenir compte des interactions anions - solvant, mais aussi de façon indirecte des phénomènes de structuration et de déstructuration du solvant que peuvent induire la présence d'espèces telles que les ions sulfate. Ainsi, les corrélations sont basées sur des diamètres solvatés, et les espèces ioniques sont regroupées en classes selon leur pouvoir sur le solvant.

Cependant, la difficulté de mise en œuvre de notre modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ témoigne de la nécessité de prendre plus encore en compte les interactions spécifiques que génère la présence d'oxyanions, tels que SO_4^{2-} , que ce soit celles agissant sur la structure même du solvant, ou celles à l'origine de la formation de paires d'ions.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir les extensions envisageables afin de parvenir à représenter le système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ dans son ensemble, à haute température.

4.7 Extensions envisageables en vue de la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ en température.

4.7.1 Comment pourrait-on finaliser la modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ à 25°C ?

Il semble évident que les problèmes auxquels nous avons été confrontés au cours de notre modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ révèlent un certain nombre de caractéristiques à intégrer au sein du modèle, en vue d'une représentation correcte des systèmes complexes d'oxyanions.

Pour ce qui est de l'effet particulier des espèces sulfate, il serait intéressant d'intégrer de façon moins arbitraire la présence des paires d'ions. Pour cela, il faudrait tenir compte des équilibres de formation des espèces $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, mais aussi $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$, en employant des données expérimentales spécifiques, rendant compte de la répartition des espèces libres et de celles impliquées dans des paires d'ions. Ces données pourraient être issues d'une étude plus approfondie de la composition des solutions par spectroscopie Raman, en utilisant des méthodes analytiques de type analyse des facteurs. Cela permettrait de connaître la répartition réelle entre les espèces $\text{SO}_4^{2- \text{ libre}}$ et $\text{SO}_4^{2- \text{ paire}}$, et d'éviter que le modèle favorise la formation de la paire d'ions au détriment de l'espèce libre, et cela afin de satisfaire la seconde constante de dissociation de l'acide sulfurique à dilution infinie.

D'autre part, si la modification des corrélations du modèle semble être pertinente dans la mesure où elle vise à mieux rendre compte du pouvoir qu'ont les ions sur la structure des solvants, il serait sans doute judicieux d'ajouter une dépendance des diamètres solvatés, seuls paramètres de ces corrélations, en fonction de la concentration apparente en acide sulfurique. En effet, nos essais ont mis en évidence la difficulté d'étendre la représentation au delà d'une concentration apparente de 5 mol.l^{-1} qui n'est pourtant pas extrêmement élevée. Il paraît logique que l'accroissement de cette concentration apparente revienne à modifier l'état de solvation des ions, du fait de la modification de leur environnement. La variation des diamètres solvatés, en fonction de la composition des solutions, devrait fournir un degré de liberté suffisant pour rendre compte de la modification de la solvation des espèces ioniques.

Bien évidemment, ces différentes pistes dépassent largement le cadre du présent travail.

4.7.2 Extension de la modélisation en température.

L'élévation de la température implique une modification de la solvation et des interactions ioniques, dont le modèle tient compte à travers la variation des diamètres solvatés en fonction de la température. De manière générale, la dépendance en température du diamètre solvaté s'écrit :

$$\sigma_T = \sigma_{298,15} + \left(\sigma_1 \cdot (T - 298,15) + \sigma_2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + \sigma_3 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right) \right) \quad (4-70)$$

Afin de déterminer les paramètres σ_i de dépendance en température, nous avons considéré des données à 0, 50, 75, 100 et 125°C pour les systèmes (Li)₂SO₄, (Na)₂SO₄ et (K)₂SO₄, soit un ensemble de 96 données expérimentales, couvrant le domaine de température qui nous intéresse dans le cadre de cette étude.

L'optimisation a permis de déterminer ces paramètres, indiqués dans le Tableau 4-26, et a conduit à l'écart standard global de 10,12%.

<i>Paramètres</i>	
σ_1	$3,7769.10^{-2}$
σ_2	-4292,5623
σ_3	-25,6048

Tableau 4-26 : Paramètres de dépendance en température des diamètres solvatés.

Ces paramètres de dépendance en température des diamètres solvatés étant déterminés, l'extension en température de la modélisation du système global H₂O – H₂SO₄ obtenue à 25°C ne devrait pas poser de difficultés majeures. Bien évidemment, cette extension nécessite la détermination de la dépendance en température de la constante d'équilibre correspondant à la formation de la paire d'ions SO₄²⁻.H₃O⁺. C'est dans cette optique que nous avons déterminé, par spectroscopie Raman, les données de composition à différentes températures.

En outre, nous avons réajusté les diamètres solvatés des espèces SO₄²⁻ paire et HSO₄⁻, la prise en compte d'un plus grand nombre de données expérimentales devant permettre une détermination plus précise.

Ainsi, afin d'étendre notre modélisation, précédemment obtenue à 25°C, nous avons considéré un ensemble de données de composition et de coefficients osmotiques à 25, 50 et 75°C, et cela sur un domaine restreint par rapport au Paragraphe 4.6.4.3, la concentration apparente en acide sulfurique n'excédant pas 8 mol.l⁻¹ ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} \approx 0,18$).

L'optimisation des paramètres a conduit à la constante d'équilibre de paire d'ions :

$$\ln(K_p) = 7,4560 + 7641,8 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + 25,804 \cdot \ln \left(\frac{T}{298,15} \right)$$

et les diamètres solvatés :

$$\sigma_{\text{SO}_4^{2-\text{paire}}} = 3,4591 \text{ \AA} \quad \sigma_{\text{HSO}_4^-} = 3,6520 \text{ \AA}$$

Le Tableau 4-27 résume l'ensemble des résultats obtenus suite à l'optimisation du modèle. Pour les différentes températures étudiées, la Figure 4-29 témoigne de la représentation des compositions ainsi obtenue, tandis que la Figure 4-30 illustre l'estimation des coefficients osmotiques selon le modèle.

<i>Écart standard global : 9,40%</i>				
<i>Type de données expérimentales</i>	<i>Nombre de points</i>	<i>Température</i>	<i>Domaine</i>	<i>Écart standard en %</i>
Composition	19	25°C	$0,0009 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,1821$	8,91
	14	50°C	$0,0059 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,1821$	10,95
	8	75°C	$0,0181 < x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{apparente}} < 0,1821$	9,28
Coefficient osmotique apparent	22	25°C	$0,6728 < \Phi^{\text{apparent}} < 1,8164$	10,69
	22	50°C	$0,6612 < \Phi^{\text{apparent}} < 1,6642$	8,82
	22	75°C	$0,6275 < \Phi^{\text{apparent}} < 1,5396$	7,66

Tableau 4-27 : Résultats obtenus pour le modèle étendu en température.

À partir d'une modélisation déterminée pour des données à 25°C, l'extension de la description du système en température ne pose aucune difficulté, dans la mesure où nous disposons de suffisamment de données fiables, pour optimiser les paramètres nécessaires, sur une large gamme de température, et quel que soit le domaine de concentration envisagé.

Ainsi, la répartition des espèces ioniques HSO_4^- et SO_4^{2-} estimé par le modèle est tout à fait en accord avec les données expérimentales dont nous disposons.

Cela étant, ce nouvel essai confirme nos réserves concernant le crédit à accorder à la modélisation du système dans son ensemble. En effet, une fois encore, et bien que l'on ait restreint le domaine de concentration dans l'espoir de ne plus rencontrer cette incohérence, les coefficients osmotiques calculés ne reflètent pas correctement les données expérimentales de la littérature. De plus, si les écarts standards de ces séries de données semblent meilleurs que celui obtenu lors de la détermination du modèle à 25°C, c'est juste parce que le domaine étant réduit, les écarts importants, dus à la divergence flagrante du modèle pour les concentrations plus fortes, ne sont pas pris en compte. Mais la courbure contradictoire des coefficients osmotiques estimés par le modèle, par rapport à celle des données expérimentales, ne peut pas être éludée, parce qu'elle témoigne sûrement d'une difficulté plus profonde que nous n'avons pas réussie à déterminer.

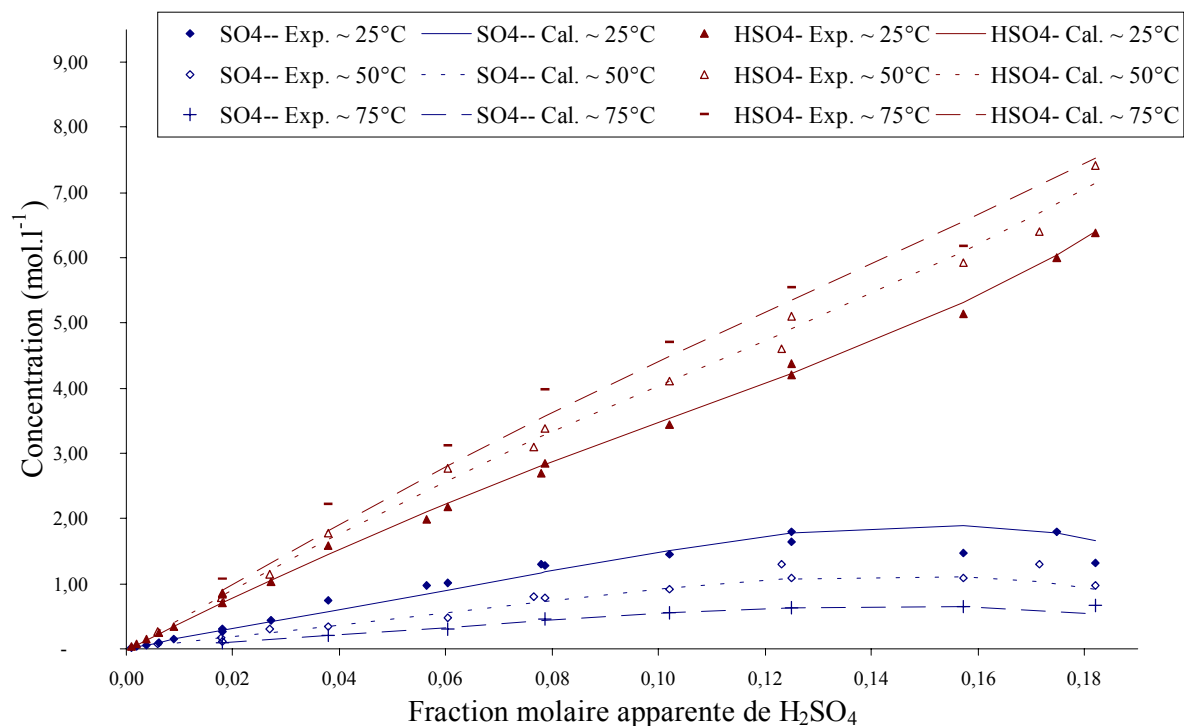


Figure 4-29 : Composition du système estimé par le modèle en fonction de la température.

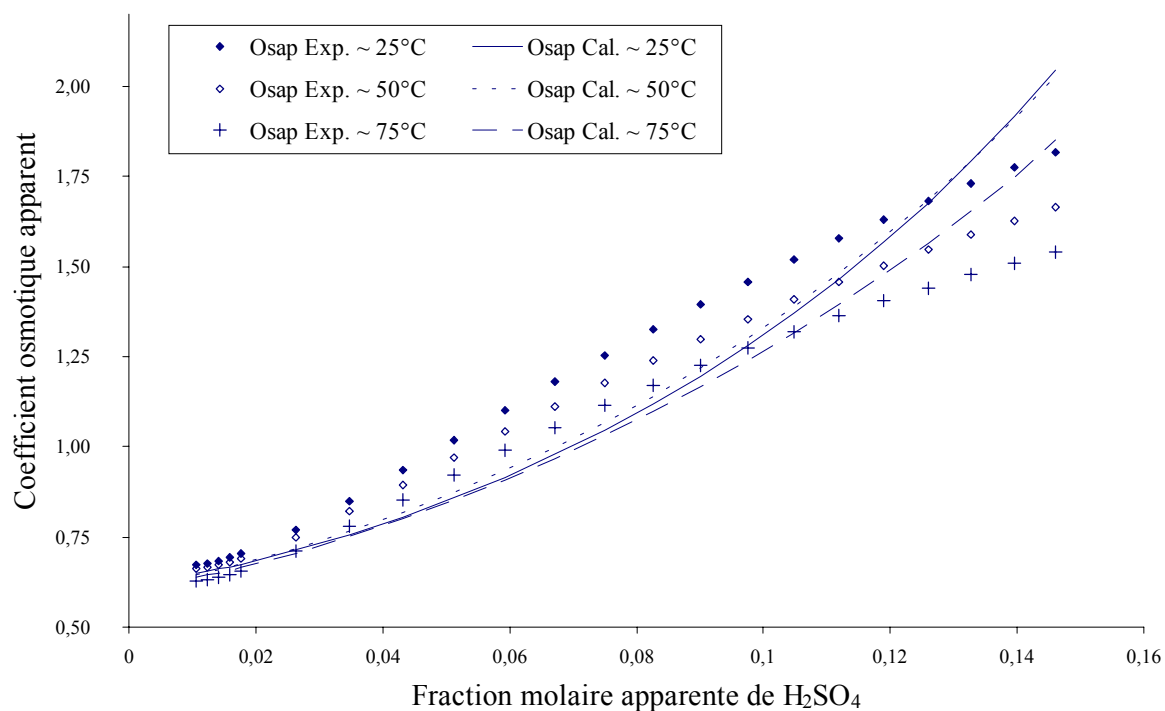


Figure 4-30 : Coefficient osmotique du système estimé par le modèle en fonction de la température.

4.7.3 Extension de la modélisation au système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$.

4.7.3.1 *Problématique générale.*

La modélisation du système comportant du titane en solution est loin d'être triviale, notamment parce que ce système est, comme tous ceux comportant des complexes métalliques en solution, le lieu d'un grand nombre de complexations, pour lesquelles nous ne disposons de quasiment pas d'informations, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Si l'on met des ions Ti^{4+} dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, on peut prévoir que cela donnera lieu à la formation de complexes avec des hydroxyles ou des ions sulfate ou hydrogensulfate présents dans le milieu. L'étude bibliographique nous invite à y penser, mais on n'en sait pas beaucoup plus, tant les études antérieures sont fortement sujettes à caution et parfois contradictoires. En tous les cas, à la lecture de la bibliographie, nous ne disposons d'aucune certitude pour ce qui est de l'espèce majoritaire en solution, ou de l'existence même des différents sulfato-complexes.

Notre propre étude spectroscopique a montré que nous devons considérer l'existence de complexes de titane mono et bi-sulfatés, et nous avons estimé la concentration globale de ces complexes en solution.

Pour ce qui est des paires d'ions, aucune étude quantitative n'est disponible, mais nos mesures spectroscopiques donnent des pistes sérieuses quant à l'existence d'espèces spécifiques aux concentrations étudiées, et l'hypothèse de l'existence de paires d'ions avec HSO_4^- et SO_4^{2-} permet de réconcilier les données issues des mesures spectroscopiques aux constantes de dissociation à dilution infinie déduites d'études électrochimiques ou autres.

Cette sous-détermination de la description du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ interdit bon nombre de modélisations classiques et justifie pleinement l'utilisation d'un modèle ayant un caractère prédictif, tel que celui que nous avons employé. En effet, les corrélations des paramètres ioniques permettent idéalement de compenser la sous-détermination du système.

Il est évident que pour ce type de système, on obtient des représentations de données d'autant plus précises que les modèles emploient un nombre important de paramètres, mais en l'absence de données expérimentales pertinentes en nombre suffisant, la détermination de ces paramètres devient quasiment impossible, et même si l'on réussit à les optimiser, on peut s'interroger sur le sens physique de la représentation ainsi obtenue.

La représentation que nous donne le modèle utilisé dans notre étude est certes moins proche des données expérimentales que pourrait l'être un modèle paramétrique classique. Cela étant, notre modèle utilise en définitive un nombre restreint de paramètres, que les corrélations contraignent à être valides sur un grand nombre de systèmes, grâce à l'utilisation de paramètres propres aux ions plutôt qu'aux électrolytes. Ces contraintes intrinsèques à ce type de modèle assurent un sens à la représentation des systèmes pour lesquels nous disposons de peu de données expérimentales, à la fiabilité parfois de surcroît incertaine.

Sans corrélation, nous l'avons montré, nous pourrions obtenir une meilleure représentation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, au prix de la détermination d'un nombre conséquent de paramètres, imposé par cette levée des corrélations. Mais cela devient sereinement inconcevable en présence de titane, puisqu'alors nous ne disposons pas des données nécessaires à la détermination des paramètres, devenus d'autant plus nombreux.

4.7.3.2 Perspectives envisageables.

La modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ nécessite l'incorporation de données spécifiques à ce type de solution et la description pertinente, au sein du modèle, des différents complexes de titane.

Comme il n'existe pas de données expérimentales dans la littérature décrivant les milieux $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$, nous avons mené l'étude de détermination des espèces en solution par spectroscopie Raman, présentée au Chapitre 3 de ce rapport. Nous disposons ainsi de données expérimentales, dont nous pouvons estimer la pertinence, donnant les concentrations en titane sulfato-complexé, pour des solutions de concentrations apparentes en acide sulfurique de 2, 4 et 6 mol.l⁻¹ et de concentrations en titane variables, et cela à différentes températures.

Ces données pourraient servir de base expérimentale à la mise au point d'une modélisation du système global $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$, en les confrontant à diverses hypothèses de description des solutions.

Fort de l'étude bibliographique détaillée des solutions de sulfate de titane que nous avons menée, nous pouvons choisir de décrire les formations des hydroxo-complexes de titane à l'aide des constantes proposées par Lobanov et al.⁴⁵ (1969) ou par Nazarenko et al.⁴⁶ (1971). De là, et en choisissant a priori des formations de complexes titane mono et bi-sulfatés de diverses formes, par exemple $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3)^0$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$, $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^-$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O}))^{3-}$, $(\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O}))^0$ et $(\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2)^+$, ou toute autre association d'hydroxo-complexes de titane avec un et deux SO_4^{2-} ou HSO_4^- , nous pourrions essayer de voir si l'une de ces hypothèses permet de bien représenter nos mesures expérimentales.

Ces essais nécessiteraient l'optimisation des constantes de formation de ces complexes, à partir des valeurs proposées par les différents auteurs. Par ailleurs, la détermination des diamètres solvatés de ces complexes pourrait être effectuée à partir d'une estimation en fonction de la charge globale du complexe et du nombre de OH^- et SO_4^{2-} impliqués dans celui-ci, c'est-à-dire par une sorte de contribution de groupes sur la taille. Une étude en dynamique moléculaire pourrait aussi donner une idée de la taille de ces espèces.

CHAPITRE 5

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRÉCIPITATION DU TiO_2 SOUS ULTRASONS

Nous avons vu à travers l'étude bibliographique concernant les procédés de précipitation du dioxyde de titane et la structure chimique des solutions de sulfate de titanyle, que l'hydrolyse thermique de ces solutions conduisait à la formation de nano-particules de TiO_2 , de structure cristalline anatase, ayant fortement tendance à s'agglomérer. La constitution de ponts sulfate semble être à l'origine de cette formation préférentielle d'anatase au détriment de la phase rutile.

Par ailleurs, notre étude spectroscopique du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ a confirmé l'existence de sulfato-complexes de titane. La modélisation de ce système a soulevé des difficultés inattendues que nous avons attribué à la structure particulière des solutions aqueuses d'acide sulfurique et à la formation de paires d'ions. De ce fait, nous ne sommes pas parvenus à modéliser le système précipitant $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$ dans sa globalité.

Pour compléter cette étude, nous avons mené une campagne d'essais expérimentaux de précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titanyle, en présence ou non d'ultrasons. Notre objectif était, d'une part de voir quel impact peut avoir l'insonification des solutions précipitantes, d'autre part d'apporter de nouvelles pistes, tant du point de vue du procédé d'obtention du solide que de l'effet même des ultrasons en solution.

Après une présentation des effets auxquels nous pouvons nous attendre lors de l'application d'un champ ultrasonore au sein de solutions précipitantes, nous présenterons les méthodes expérimentales que nous avons employées.

Nous tâcherons ensuite d'analyser les effets qu'ont produit les ultrasons sur les distributions granulométriques des poudres de dioxyde de titane obtenues par précipitation. Nous verrons aussi que l'insonification des solutions lors de l'hydrolyse thermique permet l'obtention de la phase cristalline rutile du dioxyde de titane.

Finalement, pour expliquer ce changement de la structure cristalline précipitée, nous proposerons quelques pistes quant à l'impact des ultrasons sur les mécanismes de formation du solide.

5.1 À quoi peuvent bien servir les ultrasons ?

5.1.1 Généralités concernant les ultrasons.

Les ultrasons sont des ondes sinusoïdales de pression, dont la fréquence est comprise entre $1,6 \cdot 10^4$ Hz (limite supérieure du domaine des sons audibles) et 10^7 Hz (limite inférieure du domaine des hypersons). L'interaction entre ces ondes de pression et un milieu liquide peut générer des changements physiques et chimiques dus au phénomène de cavitation acoustique, au delà d'un certain seuil de puissance.

La cavitation consiste en l'apparition de bulles microscopiques au sein d'un liquide, provoquée par une dépression brusque dans ce dernier. Ces bulles correspondent à un mélange de gaz dissous et de vapeur de solvant.

Il existe une pression acoustique minimale nécessaire à la formation de ces cavités de gaz et de vapeur. Physiquement, elle correspond à la pression limite que le liquide peut supporter avant sa rupture, et la formation d'une nouvelle phase. C'est donc le minimum de la courbe isothermique du diagramme P-V pour le liquide. Les inhomogénéités affaiblissent les liquides, et la pression de rupture est alors plus haute.

L'application d'ultrasons provoque dans le liquide des tensions cycliques et des compressions, et si la dépression atteint une valeur suffisamment élevée dans le liquide insonifié, les bulles formées peuvent croître jusqu'à une dimension maximale, puis imploser violemment. On distingue usuellement deux types de cavitation :

- ♦ la cavitation stable ($P_a < P_{\text{Blake}}$) ;
- ♦ la cavitation instable, aussi appelée transitoire ($P_a > P_{\text{Blake}}$).

Le passage entre ces deux types de cavitation correspond à une pression acoustique P_a limite que l'on appelle le seuil de Blake P_{Blake} .

La cavitation stable a lieu pour des intensités acoustiques faibles, de 1 à 3 W.cm^{-2} . Elle correspond à des oscillations non linéaires de la bulle autour d'un rayon d'équilibre. Du fait de ces oscillations, et via le phénomène de diffusion rectifiée, la bulle peut alors grossir jusqu'à ce qu'apparaissent des instabilités de surface, qui vont l'amener à se fragmenter. Elle donne ensuite naissance à d'autres bulles qui s'éparpillent, coalescent ou croissent par diffusion rectifiée pour donner une bulle qui va se refragmenter, et ainsi de suite. Le nombre de bulles se multiplie dans le liquide, formant un champ de bulles relativement dense.

Si la pression acoustique dépasse le seuil de Blake, la bulle ne décrit plus de simples oscillations radiales autour du rayon d'équilibre R_0 , mais elle effectue des cycles d'expansion puis d'implosion violente (Figure 5-1), pour chaque période de la pression acoustique. Cette cavitation transitoire a lieu pour de fortes intensités acoustiques (de l'ordre de 10 W.cm^{-2}).

L'intérêt que suscite la cavitation transitoire résulte du phénomène d'implosion de la bulle. En effet, celle-ci atteint un rayon extrêmement faible et elle renferme alors une densité d'énergie énorme.

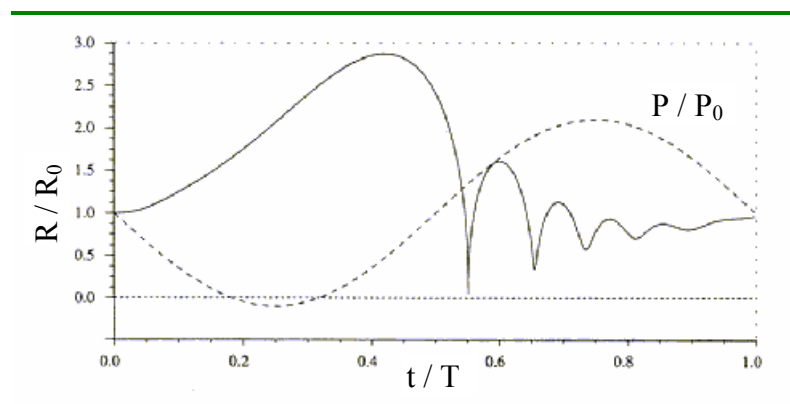


Figure 5-1 : évolution du rayon de la bulle (en trait plein) lors d'une période acoustique (en pointillés).

Trois phases distinctes peuvent être considérées pour le processus de cavitation :

- ♦ l'initiation des germes (formation ou nucléation des cavités) ;
- ♦ la croissance lente et / ou la coalescence jusqu'à un certain seuil ;
- ♦ la croissance explosive et l'implosion sur un cycle acoustique.

Seule la dernière de ces phases produit des effets violents, et elle est gouvernée par la tension de vapeur, la tension superficielle, la nature du gaz et la viscosité dans une moindre mesure.

À la fin de l'implosion, le taux de compression et la température dans la bulle est très élevée. Le mouvement d'implosion est freiné et arrêté par l'élasticité du gaz et cette accélération centrifuge peut engendrer des ondes de choc sphériques et des jets de liquide au voisinage des parois solides.

Tous ces phénomènes en fin d'implosion conduisent à :

- ♦ des effets mécaniques (émulsification, érosion, fragmentation, désagglomération) ;
- ♦ des effets chimiques indirects, dus à des causes mécaniques telles que l'augmentation du transfert de masse, ou le micromélange (fausse sonochimie) ;
- ♦ des effets chimiques purs, causés par le chauffage inusuel et la décomposition de la vapeur dans la bulle (vraie sonochimie).

La croissance explosive est facilitée par la volatilité du solvant.

Dans un milieu à forte viscosité, la dynamique des bulles est amortie, ce qui limite le phénomène d'implosion. L'intensité cavitatoire y est donc plus faible. Par ailleurs, le mouvement des bulles y est plus faible, ce qui rend plus difficile la captation des gaz dissous.

Le Bras¹⁶⁵ (1967) précise l'influence des différentes variables expérimentales qui peuvent avoir une action notable sur les effets de la cavitation au sein de solutions aqueuses ou non. Il note ainsi que :

- ♦ l'intensité des ultrasons doit être nécessairement supérieure au seuil de cavitation acoustique. Généralement, la vitesse de réaction croît avec l'intensité appliquée, jusqu'à un maximum, puis diminue de nouveau ;
- ♦ la pression statique du liquide insonifié peut empêcher l'apparition du phénomène de cavitation ;
- ♦ le rendement d'une réaction sonochimique croît avec le temps d'insonification ;
- ♦ la nature et les caractéristiques de la solution conditionnent le phénomène de cavitation acoustique. Toute réaction chimique provoquée par ultrasons ne peut avoir lieu qu'en présence d'eau. Par contre les réactions produites par effet mécanique des ultrasons peuvent également se développer en milieu non-aqueux. La nature même de la solution dépend du corps dissous (sa nature, sa concentration, etc.), du volume de la solution insonifiée, le pH.

Le Bras¹⁶⁵ (1967) considère donc que l'effet des ultrasons est intimement lié au phénomène de cavitation acoustique, qui conduit d'une part à une action d'ordre chimique qui peut apparaître au sein des solutions aqueuses (oxydation, réduction, polymérisation), et d'autre part à une action d'ordre mécanique dans les solutions aqueuses ou non (émulsions, coagulations, dépolymérisation, dispersion, effets de surface).

Faïd et al.¹⁶⁶ (1998) proposent la comparaison des performances de trois sondes ultrasoniques de puissance à 20 kHz (horn, cup-horn et tube) en observant notamment les distributions spatiales des effets de la cavitation. Pour cela, ils se sont basés sur une sonde électrochimique mesurant le taux de transfert de masse solide - liquide, lié à l'intensité cavitationnelle. Selon ces auteurs, les collapses violents des bulles de cavitation semblent être responsables des effets des ultrasons. Ils ont montré que pour les trois types de réacteurs, l'application d'ultrasons donne lieu à une hétérogénéité du milieu avec une répartition des bulles cavitationnelles qui dépend du type de sonde employé.

À proximité d'une bulle en implosion, la température et la pression instantanées peuvent atteindre 5000 K et 10000 bar, respectivement. Il en résulte deux grandes catégories d'effets et d'applications. La hausse de la température est utilisée pour ces effets d'accélération sur les réactions chimiques, en sonochimie, la hausse de pression donne lieu à des effets érosifs sur les solides, ou des ruptures de gouttes.

Selon Burdin et al.¹⁶⁷ (1999) l'insonification à 20 kHz d'une solution crée un champ de bulles d'environ 2.10^8 bulles.l⁻¹, avec un rayon moyen de 5 µm.

5.1.2 *Effet mécanique des ultrasons.*

5.1.2.1 *Agitation et homogénéisation.*

Hagenson et Doraiswamy¹⁶⁸ (1998) ont étudié les effets mécaniques des ultrasons, comparativement à une agitation mécanique classique. Pour cela, ils ont considéré un système de réaction non-catalytique solide - liquide dans lequel les effets chimiques des ultrasons sont négligeables. Dans un tel système, les effets mécaniques des ultrasons se caractérisent par l'augmentation du transfert de masse, la dégradation du solide réactif et l'augmentation de l'aire totale des surfaces de contact.

En effet, lors de l'application d'un champ ultrasonore, l'implosion des bulles de cavitation donne lieu à une variété d'effets mécaniques. Quand des particules solides se trouvent au voisinage de la bulle de cavitation, l'implosion peut avoir lieu de manière symétrique ou asymétrique, selon la proximité des particules. Des cavités symétriques créent des ondes de choc qui se propagent autour des bulles causant des turbulences à la surface des solides, ce qui augmente le transfert de masse des réactifs et des produits à la surface d'échange. Lorsque des particules se trouvent à la proximité de la bulle, celle-ci ne peut pas s'effondrer symétriquement et donne lieu à une cavitation asymétrique qui produit des micro-jets de solvant bombardant la surface du solide et entraînant une certaine érosion.

5.1.2.2 *Micromélanges sous ultrasons.*

Les ultrasons peuvent intervenir comme procédé d'amélioration dans l'opération de mélangeage, au cours des réactions industrielles.

De façon générale, on distingue deux sortes de mélanges :

- ♦ le macromélange, c'est-à-dire le mélange à l'échelle du réacteur ;
- ♦ le micromélange, correspondant quant à lui au mélange à l'échelle moléculaire.

En formant des microbulles de cavitation, de l'ordre du micron, les ultrasons engendrent des gradients de vitesse à l'échelle microscopique ce qui facilite le mélange, et donc la rencontre et le contact des différents produits du réacteur, les ultrasons favorisent les réactions chimiques, au moins du point de vue cinétique.

5.1.2.3 *Effet des ultrasons sur la fragmentation.*

Comme le précisent Ratsimba et al.¹⁶⁹ (1999), dans certains cas les ultrasons peuvent contribuer à l'agglomération, mais la plupart du temps, ils réduisent les effets d'agglomération.

Kusters et al.¹⁷⁰ (1993) ont étudié la fragmentation des poudres agglomérées sous l'effet des ultrasons. D'après leur étude, l'implosion des bulles de cavitation rompt les agglomérats en suspension dans les liquides. Ils ont déterminé une expression représentant le taux de fragmentation comme étant une fonction de la puissance ultrasonique et de la taille des

agglomérats. Pour cela, ils ont utilisé un modèle de fragmentation pour simuler l'évolution de la distribution de tailles des particules pour des poudres de titane en suspension dans de l'eau. On peut penser que la fragmentation des particules est due aux collisions générées par l'agitation par insonification (Klink et al.¹⁷¹ (1971)), ou que les agglomérations sont brisées par leurs interactions avec les cavités collapsantes (Fridman¹⁷² (1972) et Dooher et al.¹⁷³ (1977)). Aujourd'hui, il est clairement admis que la fragmentation des agglomérats résulte des interactions avec les bulles de cavitation formées dans le liquide, les particules elles-mêmes peuvent peut-être se désintégrer par collisions entre elles (Suslick et Doktycz¹⁷⁴ (1990)).

Les agglomérats sont donc rompus durant l'insonification par leur interaction avec les cavités collapsantes dans le liquide (Aoki et al.¹⁷⁵ (1987)). Généralement, le rayon moyen d'une cavité est de l'ordre de quelques centaines de microns, et donc beaucoup plus important que celui de l'agglomérat. Lors du collapse, les agglomérats à proximité de la cavité se rompent. Selon les mesures expérimentales réalisées par les auteurs (Thoma et al.^{176, 177, 178} (1991)), les poudres de dioxyde de titane obtenues par thermo-hydrolyse d'une solution acide de titane ($[\text{Ti}] = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3,8 \text{ mol.l}^{-1}$) présentent des agglomérats de titane hydrolysé de l'ordre de $d_m = 12 \mu\text{m}$, qui auraient une taille de 1 à 2 μm si les particules étaient organisées et compactées. Les particules individuelles d'anatase ont, selon eux, une taille approximative de 10 nm de diamètre.

Kusters et al.¹⁷⁰ (1993) ont aussi remarqué qu'il existait un temps de latence entre le début de l'application de l'insonification et l'observation de l'effet de rupture des agglomérats sur la taille moyenne de ces derniers. Ils expliquent ce temps de latence par des considérations de fatigue des matériaux : les ultrasons doivent fournir une énergie suffisante pour casser les agglomérats. Cela est corroboré par le fait que le temps de latence diminue, voire devient nul, si l'on augmente la puissance des ultrasons.

5.1.3 Effet des ultrasons sur les processus chimiques.

Les ultrasons peuvent intervenir dans la mise en œuvre de bon nombre de réactions. Comme exemples de réactions sonochimiques, on peut citer la polymérisation et dépolymérisation de macromolécules, la décomposition de liquides organiques, les catalyses. De manière plus globale, on peut isoler trois groupes différents de réactions sonochimiques :

- ♦ les réactions homogènes (vraie sonochimie),
- ♦ les réactions avec poussière et particules (fausse sonochimie),
- ♦ les réactions avec des surfaces métalliques (fausse sonochimie).

De plus, toutes ces réactions peuvent avoir lieu en milieu homogène ou hétérogène.

5.1.3.1 *Vraie sonochimie.*

Dans le cas de réactions non catalytiques à une seule phase liquide, telles que celle considérée par Prasad Naidu et al.¹⁷⁹ (1994), il est admis (Suslick¹⁸⁰ (1989), Lorimer et Mason¹⁸¹ (1987)) que les ultrasons n'agissent pas directement sur les molécules, mais fournissent des effets chimiques par le biais de la cavitation.

Dans la phase de détente, les bulles de gaz existantes incorporent les vapeurs de solvant pour faire croître les cavités dans le milieu. Dans la phase d'implosion, la vapeur n'a pas le temps de se recondenser et est comprimée de façon quasi-adiabatique. Sous ces conditions, les

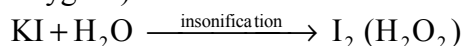
vapeurs contenues dans une bulle de cavitation peuvent se décomposer sous forme de radicaux (Suslick¹⁸⁰ (1989), Lorimer et Mason¹⁸¹ (1987)). Les milieux non-aqueux ne répondent pas bien aux ultrasons, parce que les solvants organiques ont souvent des pressions de vapeur élevées, et les températures à la fin de l'implosion ne sont pas suffisantes pour dissocier les molécules du solvant (Lorimer et Mason¹⁸¹ (1987)).

Ainsi :

- ♦ si l'implosion est rapide, à hautes fréquences, ou le radical suffisamment stable, la sonochimie aura lieu à l'extérieur de la bulle ;
- ♦ si les radicaux sont instables, à basses fréquences, les réactions auront lieu à l'intérieur de la bulle.

Il faut aussi noter que l'atomisation de gouttes au sein de la bulle peut donner lieu à des réactions homogènes.

L'insonification de solutions aqueuses conduit à la création de radicaux libres H•, OH•, HO₂•. La formation de ces radicaux dépend des conditions extrêmes développées à l'intérieur d'une bulle qui collapse. Prasad Naidu et al.¹⁷⁹ (1994) ont prédit les conditions lors du collapse en utilisant une équation dynamique de bulle, puis ils ont utilisé ces résultats pour calculer le taux de production des radicaux libres d'hydroxyle intervenant dans la réaction de production du I₂. La réaction principale considérée sous différentes atmosphères (Air, Argon ou Oxygène) est la suivante :



Le nombre de cavités collapsantes est de l'ordre de 10⁷ par seconde et par litre, ce qui implique la présence d'un grand nombre de micro-réacteurs qui se forment et se dissipent simultanément, créant ainsi des zones de mélange importantes. On peut donc estimer que les radicaux libres formés lors du collapse sont parfaitement mélangés dans le solvant.

Fang et al.¹⁸² (1992) ont utilisé les énergies ultrasonores pour accélérer la formation des poudres d'hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH, obtenues par hydrolyse thermique de solutions aqueuses de CaHPO₄.2H₂O à 60-70°C et à pH = 8.

Les groupes hydroxyle sont nécessaires à la formation des poudres d'hydroxyapatite, cette formation est alors favorisée par les ultrasons. Il en résulte une accélération notable de l'hydrolyse thermique, d'autant plus si elle a lieu à plus faible température : le temps pour atteindre la fin de la réaction passe de 9 heures à 25 minutes avec ultrasons à 25°C, et de 3 heures à 15 minutes avec ultrasons à 38°C.

Les radicaux oxydants OH• par exemple peuvent avoir des actions chimiques sous ultrasons, en agissant sur les substances en solution.

Suslick et al.¹⁸³ (1983) ont étudié les effets des ultrasons sur les solutions d'alcane. Ils ont montré qu'en baissant la pression de vapeur du solvant, on augmente l'intensité du collapse cavitationnel. Des pics de température sont alors atteints pendant un tel collapse et par conséquent les taux des réactions sono-chimiques augmentent. Les pics de température atteints sont contrôlés par la pression du solvant, qui permet de gouverner l'effet de la cavitation.

Dans le cas des alcanes, l'insonification conduit à un mécanisme de réduction des chaînes carbonées par clivage des groupements R-R au niveau des liaisons C-C puis recombinaison, par exemple :

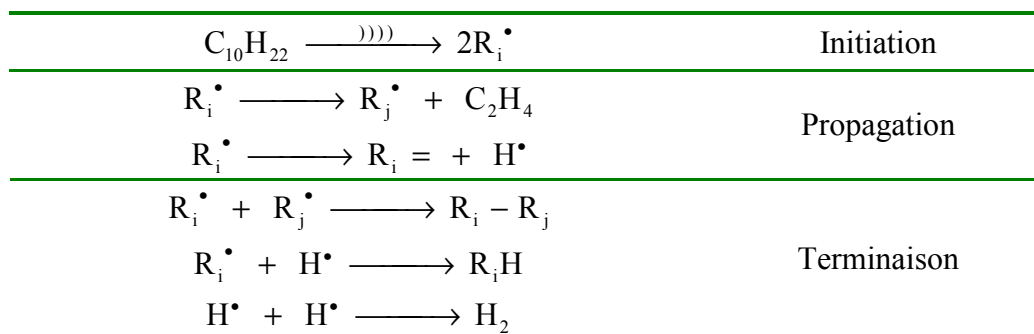


Tableau 5-1 : Exemples de réactions générées par l'insonification d'une solution.

Le mécanisme est comparable à celui observé lors de la pyrolyse des alcanes.

5.1.3.2 Fausse sonochimie.

Dans les réactions de type catalytique liquide - liquide, l'effet de l'application d'un champ ultrasonore peut être identifié comme étant dû à l'augmentation de la surface interfaciale que créent les ultrasons par fragmentation de la phase dispersée.

L'application d'un champ ultrasonore peut accélérer des réactions non-catalytiques de solides métalliques avec des réactifs liquides (conduisant à la formation d'alliages) telles que la réaction de Grignard du magnésium solide avec des chlorides organiques. Horst et al.¹⁸⁴ (1999) ont étudié l'action locale des bulles de cavitation et des micro-jets de liquide lors de l'application d'un champ ultrasonore cavitationnel sur des systèmes de ce type. Selon eux, l'effet des ultrasons pour de telles réactions est de trois types :

- ♦ les ultrasons augmentent le coefficient de transfert de masse et dépassent ainsi les limitations de taux de réaction que créent les phénomènes de diffusion. C'est un effet indirect dû à l'oscillation des bulles au voisinage des surfaces réactives du solide qui crée un micro-mélange intense.
- ♦ les ultrasons peuvent avoir un effet direct sur les cinétiques de réaction par l'activation mécano-chimique de dislocations du solide.
- ♦ les ultrasons modifient le taux de formation par fragmentation de particules et l'augmentation de l'aire de surfaces réactives du solide qui en résulte.

Horst et al.¹⁸⁴ (1999) ont montré par leur étude dynamique des réactions que sous ultrasons le taux de réaction atteint un niveau constant très haut qui retombe lentement lorsque l'on cesse d'appliquer le champ ultrasonore. Ces expériences dynamiques et les modèles qu'ils ont ainsi mis au point mettent en évidence une relation entre le degré d'activation et la distribution d'énergie locale dans le champ ultrasonore. Seules certaines régions sont responsables de l'activation des solides en suspension, tandis que la plupart des zones est uniquement le lieu de réactions et de mélanges.

5.1.4 Effets des ultrasons sur les processus de cristallisation.

5.1.4.1 Généralités concernant la sono-cristallisation.

Ratsimba et al.¹⁶⁹ (1999) ont passé en revue les travaux antérieurs publiés concernant la sono-cristallisation. Ils rappellent ainsi que les ultrasons ont été utilisés pour initialiser la nucléation primaire lors de cristallisation, en rétrécissant la largeur de la zone métastable. Par ailleurs, les ultrasons influent la nucléation secondaire et la croissance du cristal, et ont des effets bénéfiques sur la forme et la distribution de tailles des cristaux produits.

Selon Reshetnyak¹⁸⁵ (1975), le caractère de l'influence des ultrasons sur les procédés de cristallisation change de manière significative dans les solutions de viscosité élevée. Par exemple, des solutions de forte viscosité ne cristallisent pas sous l'action d'un champ ultrasonore, mais donnent lieu à la phase amorphe.

Tous les résultats ont le plus souvent été obtenus à l'échelle du laboratoire avec des sondes plongeantes. La fréquence des ultrasons est souvent fixée à 20 kHz, mais les générateurs peuvent fonctionner à puissance variable.

5.1.4.2 Effets des ultrasons sur la cristallisation.

Hem¹⁸⁶ (1967) passe en revue les mécanismes proposés par différents auteurs pour décrire la cristallisation ultrasonique, c'est-à-dire la transition de phase induite par la présence d'ultrasons. Parmi ceux-ci on peut relever principalement :

- ♦ La cavitation.

À une fréquence de 20 kHz, l'espérance de vie d'une bulle de cavitation instable est de quelques centaines de μs . Plusieurs auteurs pensent que ces sites cavitationnels agissent comme des centres de nucléation. En effet, le collapse violent de ces bulles de cavitation cause des zones de fortes pressions locales dans le liquide, qui sur une distance équivalente au rayon de la bulle collapsante peuvent être suffisamment élevées pour initier la nucléation de particules.

- ♦ L'agitation.

La réduction de la taille des particules peut être simplement expliquée par l'agitation engendrée par la présence des ultrasons.

- ♦ La nucléation hétérogène.

Dans les solutions sursaturées, il y a formation et dissociation continues d'agglomérats de molécules de soluté. Selon la théorie de Christiansen - Nielsen qui décrit la nucléation homogène, les agglomérats croissent par collision de molécules (pour diminuer l'énergie libre de surface) et peuvent de même disparaître par pertes de molécules individuelles. Cette compétition entre croissance - dissolution peut conduire à un nucleus de taille critique à partir de laquelle la tendance de croissance domine. La nucléation est alors suivie de la croissance du cristal.

Si la nucléation se produit sur des particules présentes en solution, on parle alors de nucléation hétérogène (voir paragraphe 1.2.5.2, page 34). La barrière d'énergie d'activation pour la nucléation peut être réduite par la présence de particules étrangères en solution, qui servent de substrat pour le nucleus critique. Lorsque la nucléation hétérogène est possible, elle induit une cristallisation plus rapide que la nucléation homogène.

Bates et Weinstein¹⁸⁷ (1965) considèrent que la taille du nucleus critique peut être diminuée par ultrasons par l'augmentation locale de la pression en certains points du liquide lors du collapse cavitationnel. Les nuclei critiques de plus petites tailles peuvent servir de substrat cristallin à la nucléation hétérogène. Dans la plupart des cas, la nucléation hétérogène induit une cristallisation qui sera terminée avant que les mécanismes homogènes aient commencé. Les ultrasons, par le phénomène cavitationnel, induisent donc des centres de nucléation pour les cristaux, et parallèlement réduisent, par les forces mécaniques qu'ils génèrent, les cristaux de grandes tailles.

Le Bras¹⁶⁵ (1967) précise que les ultrasons influencent le taux de formation et la répartition des cristaux lors de la cristallisation de solutions saturées. L'augmentation du nombre de centres de cristallisation permet l'obtention de grains plus finement dispersés. En fait, l'effet de l'insonification sur le processus de cristallisation est analogue à une augmentation de la sursaturation de la solution. Ces effets dépendent de la sursaturation et de la température de la solution.

5.1.4.3 Activation de la nucléation.

Hunt et Jackson¹⁸⁸ (1966) ont montré que les phénomènes de cavitation dans un liquide pur peuvent causer la nucléation d'une phase solide. C'est selon eux lors du collapse des cavités que la nucléation apparaît, et non lors de la phase d'expansion de la cavité.

Ratsimba et al.¹⁶⁹ (1999) expliquent que le taux de nucléation des cristaux augmente fortement en présence d'ultrasons. Ils rapportent par exemple que Yaminski et al.¹⁸⁹ (1991) ont montré que le taux de nucléation du sulfate de calcium est dix fois plus élevé grâce aux ultrasons. De plus, le temps d'induction est largement plus faible en présence d'ultrasons. Dans certains cas, la nucléation peut apparaître à faible sursaturation. La nucléation peut donc être induite par la présence de l'énergie ultrasonore dans des solutions sans germes et à une sursaturation inférieure à celle à laquelle elle devrait normalement apparaître dans un temps donné. Cet effet cinétique a notamment été montré par Lyczko¹⁹⁰ (2000), dans le cas du sulfate de potassium : les ultrasons permettent de diminuer la largeur de la zone métastable et le temps d'induction (temps de formation des premiers cristaux après création de la sursaturation).

5.1.4.4 Effets sur la croissance.

Comme le rappellent Ratsimba et al.¹⁶⁹ (1999), les effets des ultrasons sur la croissance des cristaux sont essentiellement dus à la génération locale de hautes et variables pressions au sein du liquide. La croissance des cristaux, comme la nucléation, dépend de la sursaturation. De manière générale, le taux de croissance est influencé par :

- ♦ la température ;
- ♦ la sursaturation de la solution ;
- ♦ la forme du cristal ;
- ♦ la fréquence ultrasonore ;
- ♦ l'intensité ultrasonore.

5.1.4.5 Effets sur la qualité des produits.

Ratsimba et al.¹⁶⁹ (1999) notent que l'existence de points chauds lors du collapse de bulles de cavitation favorise la re-dissociation des impuretés de plus bas point de fusion. Ainsi, les ultrasons libèrent les produits des impuretés déposées en surface du cristal. De plus, en augmentant la mobilité des espèces en solution, ils contribuent aussi à favoriser la pureté du cristal produit.

Par ailleurs, Lyczko¹⁹⁰ (2000) a mis en évidence l'apparition d'une porosité intra-particulaire des cristaux de sulfate de potassium obtenus expérimentalement par insonification. Cette porosité augmente avec la puissance ultrasonore (de 0 à 13 % de porosité inter-particulaire).

5.1.4.6 Effets sur la distribution de taille des cristaux.

De manière générale, pour contrôler la distribution de tailles des cristaux produits, il faut pouvoir maîtriser la nucléation, et les phénomènes de croissance et d'agglomération. La sursaturation est le paramètre fondamental.

L'application d'un champ ultrasonore conduit à la production de particules plus petites et moins dispersées en taille.

Ses résultats montrent qu'il suffit d'irradier un faible volume de solution pour déclencher la nucléation.

Mydlarz et Briedis¹⁹¹ (1991) décrivent l'utilisation d'un sonicateur en série avec un cristalliseur MSMPR pour produire des poudres de précurseurs de céramique de petites tailles et de distribution étroite. Les cristalliseurs de type MSMPR (Mixed-Suspension, Mixed-Product Removal) constituent un choix de prédilection parce qu'ils permettent la détermination des taux de nucléation et de croissance par une simple analyse de bilan de population de la distribution de tailles des cristaux (Randolph et Larson¹⁹² (1988)). Mydlarz et Briedis¹⁹¹ (1991) ont montré qu'en découpant l'étape de cristallisation en deux étages, c'est-à-dire un mini-nucléateur soniqué suivi d'un cristalliseur MSMPR, ils obtiennent une distribution de tailles plus étroite.

De même, l'étude expérimentale de Enomoto et al.¹⁹³ (1992) met en évidence l'amélioration notable qu'apportent les ultrasons sur l'homogénéité des tailles de particules des cristaux précipités. Pour cela, ils ont considéré le cas de la cristallisation de solutions sursaturées d'hydrate $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ils ont montré que le mouvement des particules engendré par l'application d'un champ ultrasonore favorise les collisions, et donc contribue à l'obtention d'une distribution de tailles plus étroite en fin de cristallisation.

5.1.5 Effet des ultrasons sur les processus de précipitation.

Enomoto et al.¹⁹⁴ (1994) ont étudié les processus de mûrissement - précipitation de toute une série d'hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$) à partir de solutions aqueuses de AlCl_3 . Leur étude expérimentale vise à identifier l'effet sonochimique dans une solution hétérogène en prenant comme système modèle le processus de mûrissement de mélange hydroxyde d'aluminium - eau. Ils ont mis en évidence l'effet stimulant des ultrasons

sur le processus de dissolution des aluminogels en solution, et l'accélération de la formation par mûrissement des particules de bayerite, en atténuant les hétérogénéités de concentration en solution. À l'inverse, une insonification excessive conduirait selon eux à une phase de pseudo-bayerite.

Les résultats de Gatamel¹⁹⁵ (1997), dans le cas de la précipitation du sulfate de baryum, montrent qu'il suffit d'irradier un faible volume de solution pour déclencher la nucléation. Il semble aussi que les ultrasons engendrent de la nucléation secondaire lors de la fracture de cristaux par les bulles de cavitation. Par ailleurs, les ultrasons diminuent la taille moyenne des cristaux et permettent d'obtenir des cristaux de tailles et formes beaucoup moins dispersées que sans ultrasons.

5.1.6 *Utilisation des ultrasons dans la production de composés de titane.*

Par spectroscopie de rayons-X, Sakai et al.¹⁹⁶ (1998) ont montré qu'un traitement d'une surface de dioxyde de titane par ultrasons permettait de partiellement ôter de la surface les groupes hydroxyles et les molécules d'eau adsorbées, qui gouvernent la mouillabilité de la surface. Ils expliquent que l'application d'ultrasons permet de générer des radicaux OH qui jouent un rôle primordial dans la reconversion hydrophilique - hydrophobique de la surface de TiO_2 . En effet, par leur pouvoir oxydant bien plus fort que celui du O_2 moléculaire, les radicaux OH permettent une re-oxydation de la surface (des Ti^{3+} aux Ti^{4+}), qui retrouve ainsi sa structure électronique originelle, et qui est accompagnée du détachement de molécules d'eau de la surface.

Choi et Park¹⁹⁷ (1999) ont étudié le mûrissement des oxalates de titane avec et sans ultrasons, à différentes températures. Les auteurs ont ainsi évalué les effets du traitement ultrasonore en comparant les phases de croissance avec et sans ultrasons. Les ultrasons sont appliqués dès l'apparition des premiers nuclei, et tout au long du processus de croissance. L'expérience a alors permis d'identifier une nouvelle phase cristalline $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$. Le traitement par ultrasons accélérerait le taux de dissociation des particules précipitées initiales, stimulant ainsi la formation de cette nouvelle phase cristalline. Choi et Park¹⁹⁷ (1999) attribuent cette accélération de la dissolution des premières particules aux effets suivants :

- ♦ l'accroissement de la surface totale des précipités par l'implosion des bulles de cavitation. Les tailles moyennes des poudres obtenues après une heure de croissance sont trois fois inférieures avec ultrasons que sans ;
- ♦ le micro-mélange grâce aux bulles de cavitation ;
- ♦ le mouvement des particules dans la solution mère, par la forte perturbation générée par l'onde ultrasonore.

L'accélération de la réaction de croissance croît avec la puissance des ultrasons.

Lee et al.¹⁹⁸ (1999) ont préparé des particules ultrafines composites telles que $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, $\text{CdS}-\text{TiO}_2$, $\text{ZnS}-\text{TiO}_2$ et $\text{Ag}-\text{TiO}_2$ en modifiant la composition de surface des particules de titane par spray pyrolytique de particules colloïdales dans une solution de précurseurs. Les solutions aqueuses contenant le sel métallique adéquat dans lesquelles sont en suspension les particules de dioxyde de titane sont insonifiées pendant cinq minutes. Les particules colloïdales servent de germes pour la nucléation, lorsque la solution de précurseurs est atomisée pour former des gouttes et pyrolysée. Les particules denses composites sont ainsi aisément formées à l'intérieur de ces gouttes.

5.2 Méthodes expérimentales.

L'étude de la bibliographie présentée au paragraphe précédent met en évidence les effets que l'insonification des solutions précipitantes peut avoir. C'est pourquoi, nous avons décidé d'appliquer des ultrasons lors de la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique, afin d'étudier principalement l'impact qu'ils peuvent avoir sur la nucléation et sur le temps d'induction précédant l'apparition du solide. En effet, en l'absence de germes en solution, l'application d'ultrasons pourrait provoquer la création des premiers cristaux.

5.2.1 *Description de l'appareillage expérimental et procédure.*

5.2.1.1 *Dispositif expérimental.*

La Figure 5-1 donne une description schématique du dispositif permettant de réaliser la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.

Le réacteur en verre, d'un volume utile d'environ un litre, comporte une double enveloppe, permettant le contrôle de la température du milieu réactionnel par le biais d'un bain thermostatique. Un condenseur permet d'éviter les phénomènes d'évaporation des solvants, susceptibles de se produire du fait des températures élevées nécessaires à l'hydrolyse thermique.

Un agitateur mécanique, constitué d'une hélice à quatre pales en Téflon, est utilisé pour assurer l'homogénéité de la solution. Pour les essais en présence d'ultrasons, une sonotrode plongeante en titane est employée (LINEA, Sinaptec). Cette sonde est placée au sein du réacteur de manière identique pour les essais avec et sans ultrasons, et cela pour s'assurer d'être dans des conditions expérimentales globalement comparables. La température et le pH de la solution sont relevés au cours du temps à l'aide de sondes adaptées au milieu corrosif.

La Figure 5-3 présente le schéma de principe d'une ampoule de prélèvement que nous avons mis au point lors de la constitution de l'appareillage. L'idée de cette ampoule spécifique est de prélever de manière reproductible et automatique un échantillon d'un volume de 5 ml, de le diluer afin d'ajuster son pH et de le refroidir pour stopper son évolution chimique. Pour cela, une pompe à vide assujettie à un capteur de pression permet de créer, au sein de l'ampoule en verre thermostatée à 10°C , une dépression suffisante pour assurer une aspiration d'un volume donné de la solution réactionnelle. Des électrovannes permettent le contrôle de l'ouverture ou de l'obturation du tuyau de prélèvement, ou le basculement vers la solution de dilution permettant l'ajustement du pH. Par ailleurs, la pompe à vide est elle-même contrôlée électroniquement pour dépressuriser ou remettre à la pression atmosphérique l'ampoule. Les niveaux du prélèvement, puis de la solution diluée, sont contrôlés par des capteurs que nous avons spécialement conçus pour résister aux milieux corrosifs des solutions aqueuses d'acide sulfurique. La commutation de ces capteurs, lorsque le niveau est atteint, permet d'activer en conséquence les diverses électrovannes.

Bien que totalement opérationnelle, nous n'avons plus utilisé par la suite cette ampoule de prélèvement. En effet, si nous voulions diluer les solutions pour ajuster le pH et ainsi pouvoir utiliser des appareils de granulométrie classiques, nous nous sommes rapidement aperçu que la dilution modifiait la granulométrie mesurée de nos suspensions, du fait de la floculation des particules présentes en solution.

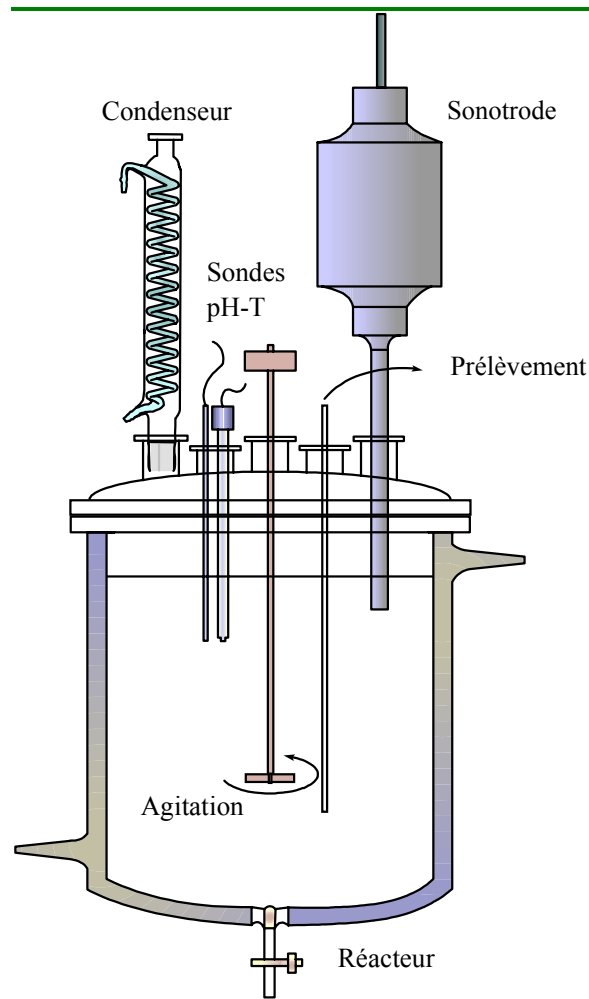


Figure 5-2 : Schéma de principe du dispositif expérimental.

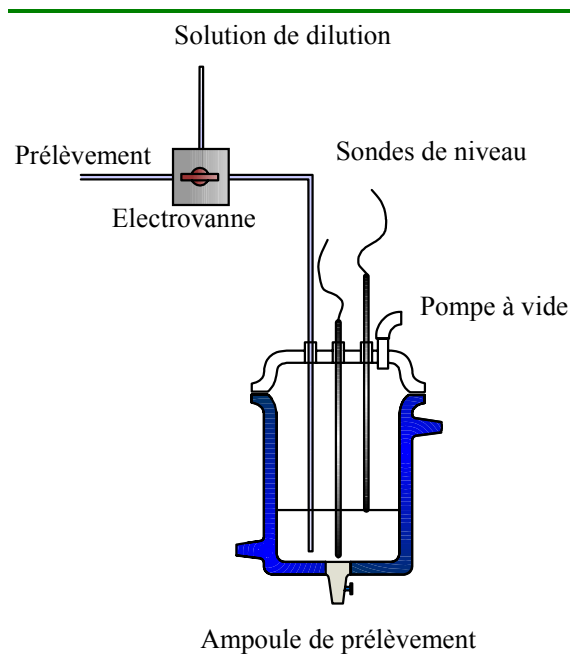


Figure 5-3 : Schéma de principe de l'ampoule de prélèvement.

5.2.1.2 Procédure.

5.2.1.2.1 Préparation des solutions de sulfate de titanyle.

Afin de garantir la reproductibilité des différents essais expérimentaux, menés avec ou sans ultrasons, et à différentes températures, nous avons cherché le mode opératoire le plus simple à mettre en œuvre pour préparer les solutions de sulfate de titanyle nécessaires à la précipitation du dioxyde de titane par thermo-hydrolyse.

Ainsi, les solutions de concentrations désirées en titane et en ions sulfate ont été obtenues par dissolution, à températures modérées (35°C), de poudres de sulfate de titanyle commerciales (Riedel-de Haën), dans des mélanges d'eau et d'acide sulfurique (Aldrich). Le sulfate de titanyle employé comporte une teneur minimale en titane de 29% en masse de TiO_2 équivalent et une teneur maximale en H_2SO_4 de 17% en masse, et comme impuretés du fer et du chlore de teneur inférieure à 0,05% en masse. Les solutions, après dissolution totale du TiOSO_4 , sont maintenues au moins une heure à 35°C .

5.2.1.2.2 Profil de température.

L'hydrolyse thermique de la solution de sulfate de titanyle est effectuée à température constante comprise entre 70 et 100°C . Une montée en température est donc nécessaire pour atteindre cette température de palier à partir de la température initiale de la solution de 35°C . La vitesse de chauffe avoisine $1,25^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

5.2.1.2.3 Prélèvement d'échantillons.

En cours de précipitation, des prélèvements d'échantillons de 5 ml sont effectués, à intervalles de temps réguliers, à partir du moment où le palier de température est atteint au sein du milieu réactionnel. Le prélèvement de ces échantillons au cœur du réacteur est simplement réalisé à l'aide d'une pipette en verre. Les échantillons sont ensuite stockés à 4°C jusqu'à analyse.

Par ailleurs, en fin de précipitation, pour étudier la phase solide, l'ensemble de la suspension est filtré (filtre $0,45\mu\text{m}$), les cristaux sont ensuite lavés abondamment (250 à 500 ml d'eau distillée) puis séchés sous vide pendant 12 à 24 heures à 40°C .

5.2.2 Analyse des échantillons prélevés.

5.2.2.1 Analyse des solutions.

Dans le cadre de l'étude de la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique en milieu sulfurique concentré, il est nécessaire de suivre les concentrations des différentes espèces présentes en solution, ainsi que la composition du précipité. Le dosage du titane résiduel en solution et la détermination quantitative du dioxyde de titane dans le précipité permettent tous deux le calcul du rendement de la précipitation. De plus, le suivi des

concentrations en titane et en sulfate au cours du temps permet l'étude de l'évolution de la sursaturation au fur et à mesure de l'hydrolyse.

Les méthodes d'analyse employées pour doser les espèces présentes en solution sont celles préconisées par Raskopf¹³ (1990), et nous ne les détaillerons donc pas ici.

Raskopf provoquait la floculation de la suspension à l'aide d'acide chlorhydrique, avant de la centrifuger 30 min à 3400 tours.min⁻¹. Cependant, après vérification, il nous est apparu que cette étape n'était pas nécessaire du fait de notre façon de procéder. En effet, pour l'analyse des granulométries, comme nous le verrons par la suite, nous avons utilisé une centrifugeuse bien plus puissante que celle employée dans l'étude de Raskopf¹³, et cela pendant plus de deux heures. La phase liquide de l'échantillon a alors simplement été récupérée, pour déterminer par colorimétrie la concentration du titane résiduel non précipité, et par réaction acide-base la concentration en sulfate. Tous les dosages ont systématiquement été effectués trois fois pour chacun des échantillons prélevés, afin de minimiser l'erreur sur la mesure.

5.2.2.1.1 Dosage des ions Ti^{4+} .

Le dosage du titane en solution est effectué par colorimétrie (spectroscopie UV-visible).

La méthode colorimétrique correspond à la mesure de l'absorption optique du complexe $\text{Ti(IV)} - \text{H}_2\text{O}_2$ en milieu acide. La technique consiste à mesurer la différence d'absorbance entre la solution à analyser et une solution de référence, toutes deux placées dans une cellule traversée par le faisceau lumineux. Les concentrations en ions Ti^{4+} ont ainsi été déterminées avec une erreur maximale de 0,5 mol.l⁻¹.

5.2.2.1.2 Dosage des ions SO_4^{2-} .

La concentration en ions SO_4^{2-} des échantillons prélevés a été mesurée par dosage acide-base, à l'aide de KOH. L'emploi de chlorure de baryum sert à substituer les ions sulfate par les ions chlorure, pour libérer tous les ions sulfate susceptibles d'intervenir dans des complexes de titane. Les concentrations en ions SO_4^{2-} ont ainsi été obtenues avec une erreur maximale estimée à 0,1 mol.l⁻¹.

5.2.2.2 *Étude de la granulométrie.*

La cristallisation et la précipitation font intervenir des objets (particules, cristaux...) de dimensions très variables. Ainsi, dans le cas de la précipitation, des cristaux nanométriques à microscopiques sont formés à partir de molécules ou d'ions. Plus l'objet formé est petit, plus son étude est difficile.

La plupart des méthodes granulométriques reposent sur la diffusion, c'est-à-dire le changement de direction, d'un rayonnement par les particules. Typiquement, deux types de rayonnement sont utilisés : les rayons-X à l'échelle nanométrique et la lumière visible à l'échelle microscopique.

Dans le cas de la thermo-hydrolyse, les objets formés sont de très faibles dimensions. La granulométrie de particules de dimension caractéristique inférieure à 5 nm n'est pas possible par les méthodes classiques de diffusion ou de diffraction de la lumière, parce qu'alors la dispersion de la lumière est isotropique, c'est-à-dire que son intensité est identique dans toutes les directions. Si l'examen des éléments constitutifs du précipité est souhaité, il est préférable de pratiquer l'étude de clichés réalisés par microscopie électronique à transmission (MET). On peut également obtenir une information, certes limitée à l'étude d'une population dont les éléments constitutifs sont tous identiques, par diffraction des rayons-X, qui de plus indique la nature cristallographique de la phase solide.

Par ailleurs, la spectroscopie de corrélation de photons permet de descendre jusqu'à des diamètres particuliers de l'ordre du nanomètre, puisqu'elle est basée sur la mesure du mouvement brownien des particules.

En règle générale, on considère les grands agrégats comme des objets fractals définis par un rayon géométrique, et constitués de particules primaires.

Lors de la précipitation d'une solution de sulfate de titanyle, l'hydrolyse conduit à un monomère, qui est le titane hydroxylé. Ces molécules subissant une condensation forment un "germe", qui est un objet fractal en masse (environ 1000 nm) formé de particules primaires (de 5 à 10 nm).

Dans notre étude, nous avons analysé :

- ♦ les tailles des condensats en phase liquide par sédimentation sous champ centrifuge ;
- ♦ la structure cristalline des particules formées par diffraction de rayons-X ;
- ♦ la morphologie des poudres par microscopie à balayage électronique.

5.2.2.3 Méthode par sédimentation.

5.2.2.3.1 Principe.

Une particule de diamètre D et de densité ρ , dans un solvant de densité ρ_0 et de coefficient de viscosité η_0 , se dépose à vitesse constante proportionnelle au carré de la taille, conformément à la loi de Stokes. Les plus petites ne sédimentant pas rapidement, la mesure en gravité naturelle exige un temps considérable.

Les techniques de sédimentation gravitationnelle sont donc d'une efficacité limitée pour les particules sub-microniques. De plus, la plupart des appareillages de sédimentation souffrent de l'effet néfaste de la convection, de la diffusion et du mouvement brownien (Allen¹⁹⁹ 1997). Pour réduire ces difficultés, il est possible d'accélérer le processus de déposition en centrifugeant la suspension.

La mesure granulométrique par sédimentation s'appuie en général sur la méthode de la transmission optique, qui combine l'équation de Stokes avec la relation de proportionnalité existant entre l'absorption et la concentration des particules.

La relation entre le temps de sédimentation et le diamètre des particules est exprimée par la loi de Stokes, et conduit aux expressions reportées dans le Tableau 5-2.

Sédimentation par gravité naturelle	Sédimentation par centrifugation
$D = \left[\frac{18.\eta_0.H}{(\rho - \rho_0).g.t} \right]^{\frac{1}{2}}$	$D = \left[\frac{18.\eta_0.\ln(x_2 / x_1)}{(\rho - \rho_0).\omega^2(t).t} \right]^{\frac{1}{2}}$

Tableau 5-2 : Diamètre de Stokes d'une particule en fonction de son temps de sédimentation.

Dans ces expressions, D est le diamètre de la particule (en m), η_0 est le coefficient de viscosité du milieu de dispersion (en Pa.s), H est la distance de sédimentation (en m), ρ est la masse volumique de l'échantillon (en kg.m⁻³), ρ_0 est celle du milieu de dispersion, t est le temps de sédimentation (en s), x_1 est la distance entre le centre de rotation et le plan de sédimentation (en m), x_2 est celle entre le centre rotation et le plan de mesure, $\omega(t)$ est la vitesse de rotation angulaire (en rad.s⁻¹), et g est l'accélération de la gravité (9,807 m.s⁻²).

La méthode de transmission optique mesure la concentration des particules en calculant la quantité de lumière transmise par le milieu. En plaçant une source lumineuse sur le plan de mesure et en mesurant l'intensité de la lumière transmise à l'aide d'un détecteur à l'opposé, on obtient la variation de la concentration en fonction du temps. Pour définir cette variation de la concentration, on utilise une unité de référence qui est l'absorbance. La relation entre l'absorbance, la taille et le nombre de particules s'exprime ainsi :

$$\log(I_0) - \log(I_i) = K \cdot \sum_{i=1}^n k(D_i) \cdot N_i \cdot D_i^2 \quad (5-1)$$

où I_0 est l'intensité du rayon lumineux atteignant l'échantillon, I_i est l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon, K est le coefficient optique fonction de la cellule et de la forme des particules, $k(D_i)$ est le coefficient d'absorption des particules de diamètre D_i , N_i est le nombre de particules de diamètre D_i . En pratique, nous considérerons les hypothèses simplificatrices $K = 1$ et $k(D_i) = 1$.

L'équation précédente fournit les résultats de mesures de la distribution granulométrique en fonction de la surface ($N_i \cdot D_i^2$). Le Tableau 5-3 donne les équations servant à convertir les résultats obtenus selon d'autres bases.

Distribution basée sur le volume =	Distribution basée sur la longueur =	Distribution basée sur le nombre =
$\frac{(\log(I_0) - \log(I_i)) \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n (\log(I_0) - \log(I_i)) \cdot D_i}$	$\frac{(\log(I_0) - \log(I_i)) / D_i}{\sum_{i=1}^n (\log(I_0) - \log(I_i)) / D_i}$	$\frac{(\log(I_0) - \log(I_i)) / D_i^2}{\sum_{i=1}^n (\log(I_0) - \log(I_i)) / D_i^2}$

Tableau 5-3 : Relations entre la distribution en surface et celles en volume, longueur ou nombre.

Outre la distribution de taille F_i exprimée en volume, longueur ou nombre, il est possible de définir un diamètre moyen $\bar{D}$:

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i \cdot F_i}{\sum_{i=1}^n F_i} \quad (5-2)$$

et une déviation standard σ_{DS} définie par :

$$\sigma_{DS} = \left[\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 \cdot F_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-3)$$

Dans la suite de ce travail, le diamètre moyen donné est toujours le diamètre moyen en surface.

5.2.2.3.2 Appareillage.

Les distributions granulométriques de nos échantillons ont été mesurées à l'aide d'une photo-centrifugeuse de type CAPA-700 de la société Horiba utilisant la méthode par sédimentation incrémentale homogène centrifuge en phase liquide.

Cet appareil peut fonctionner en mode gravitationnel, centrifuge ou gradient. Dans le mode gradient, la centrifugeuse accélère au cours du temps d'analyse pour réduire le temps de la mesure. La possibilité d'effectuer des mesures de sédimentation par centrifugation avec accélération constante s'avère très utile pour les échantillons ayant une répartition granulométrique très large.

Il couvre le domaine de tailles de 0,01 à 300 μm , avec des vitesses de centrifugation allant de 300 à 10000 tours par minute. La Figure 5-4 donne le schéma de principe de cet appareil.

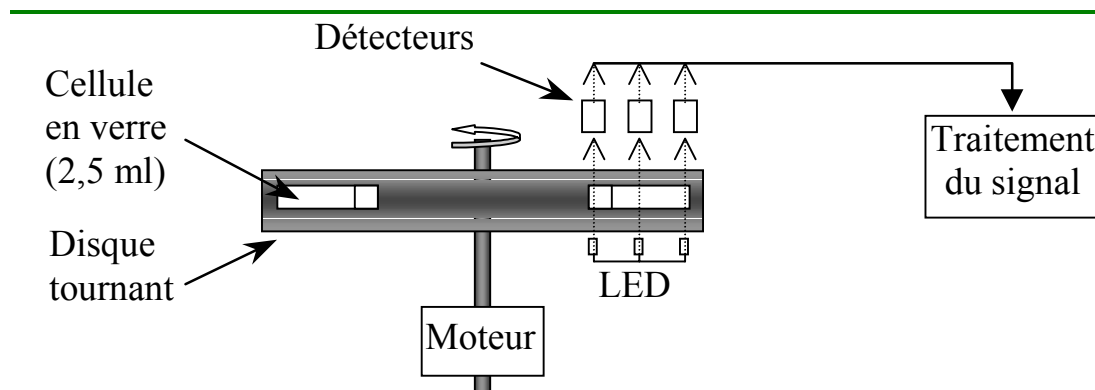


Figure 5-4 : Schéma de principe de la cuve de photo-centrifugation.

La source lumineuse utilisée pour effectuer la mesure est constituée de diodes électroluminescentes (LED) à haute puissance. Les cellules en verre, contenant l'échantillon à analyser et une référence, sont placées sur un disque fixé sur l'axe du moteur haute vitesse.

La lumière émise par la source lumineuse traverse la cellule avant d'atteindre le détecteur. Les informations provenant de l'échantillon (2,5 ml), puis de la référence, passent ensuite par un amplificateur, avant d'être exploitées par l'analyseur qui affiche l'absorbance en fonction du temps.

5.2.2.4 Analyse par diffraction de rayons-X.

Le rayonnement X est, comme la lumière visible, de nature électromagnétique. Ses longueurs d'onde se trouvant du même ordre de grandeur que les écarts réticulaires des cristaux, les rayons-X sont susceptibles d'être diffractés par les cristaux et de caractériser ainsi la cristallinité d'un échantillon.

Afin d'identifier les phases cristallines obtenues, l'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons-X des poudres recueillies en fin de précipitation a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens (D5000, radiation CuK_α).

La source monochromatique utilisée au sein de ce diffractomètre est le rayonnement de la longueur d'onde K_α d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{Cu},\text{K}_\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$), la longueur d'onde K_β étant filtrée par une pellicule de nickel.

La comparaison de ces diffractogrammes expérimentaux avec ceux servant classiquement de référence* pour les phases anatase et rutile du dioxyde de titane permet l'identification de la cristallinité des poudres produites. La Figure 5-5 représente ces diffractogrammes de référence.

Les intensités de la réflexion (101) de l'anatase ($2\theta = 25,281^\circ$) et de la réflexion (110) du rutile ($2\theta = 27,447^\circ$) sont les plus importantes des diffractogrammes en rayons-X de ces différentes phases cristallines. À partir des largeurs à mi-hauteur de ces pics les mieux définis des phases anatase ou rutile présentes au sein des poudres formées par précipitation, il est possible d'évaluer la taille (en Å) des cristaux élémentaires constituant ces poudres, en appliquant la loi de Scherrer (Cullity²⁰⁰ (1987)) :

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta)} \quad (5-4)$$

où β_{hkl} est la largeur à mi-hauteur (en rad) du pic considéré à l'angle de diffraction θ (en rad), λ est la longueur d'onde employée (en Å) et K est une constante proche de 1 ($K = 0,98$ selon Kim et al.²⁰¹ (2001)).

5.2.2.5 Analyse par Microscopie électronique à balayage.

Le principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) consiste à former une image point par point, et ligne par ligne, en balayant une surface d'échantillon à l'aide d'une sonde électronique émettant des électrons. La détection du signal ré-émis par l'échantillon, suite à la stimulation par le rayonnement incident, permet de reconstituer une image donnant une vue topographique de l'échantillon. Par conséquent, la microscopie électronique à balayage fournit de précieux renseignements sur la texture des matériaux, la nature et l'aspect des cristaux qui les constituent.

Les photographies que nous présenterons par la suite ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental à effet de champ (Philipps XL30 ESEM-FEG).

* Natl. Burn. Stand. (US), Monogr. 25 (7), 82-83 (1969).

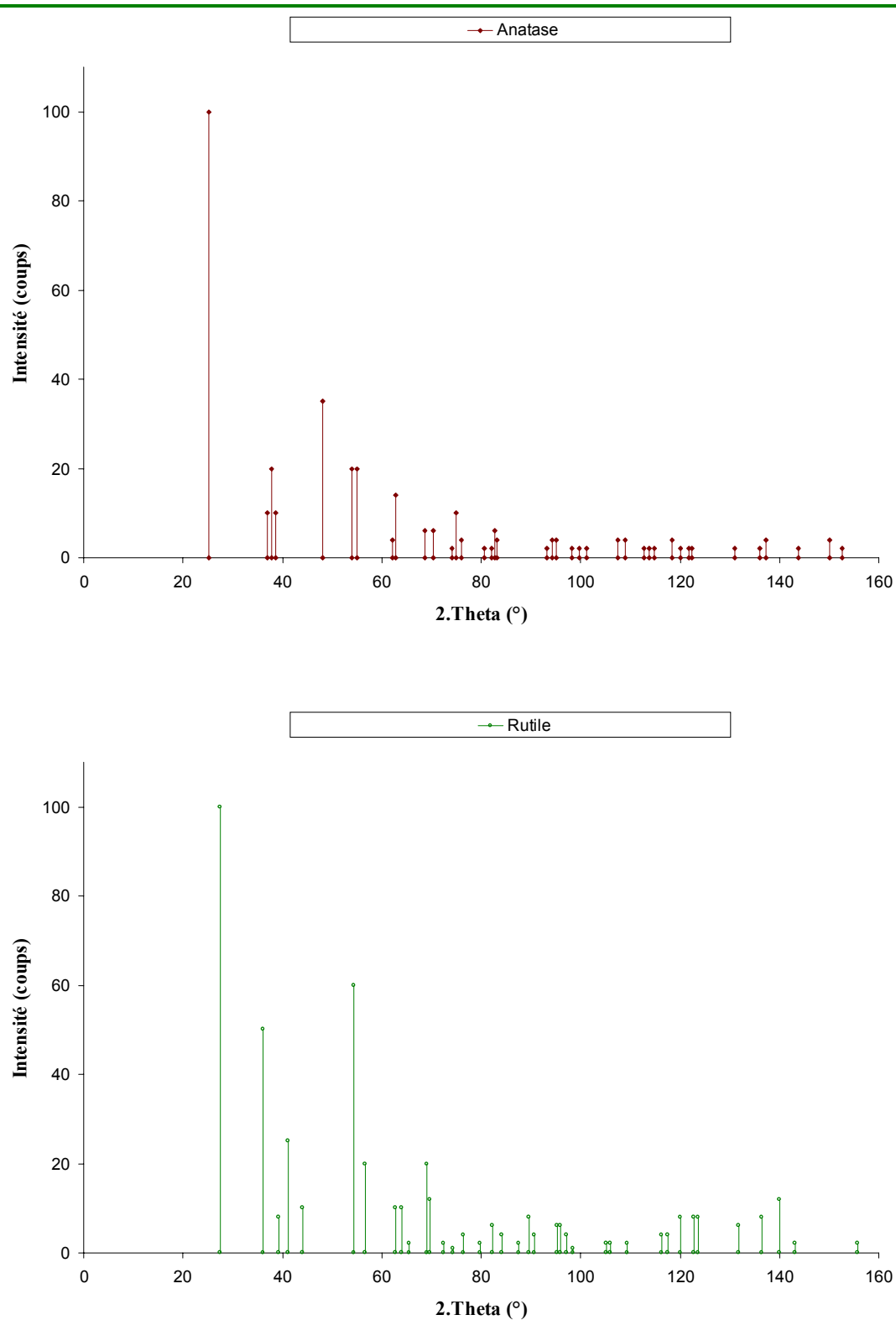


Figure 5-5 : Diffractogrammes de référence des phases cristallines anatase et rutile du TiO_2 (référence *).

5.3 Essais expérimentaux.

5.3.1 Description générale des essais expérimentaux effectués.

Le Tableau 5-4 donne les caractéristiques spécifiques de l'ensemble des essais expérimentaux menés au cours de ce travail. Pour toutes ces expériences, avec ou sans ultrasons, nous avons appliqué une agitation mécanique de 305 tours.min⁻¹ environs.

Nom	Concentrations apparentes (mol.l ⁻¹)		Sursaturation initiale estimée	Température d'hydrolyse (°C)	Puissance Ultrasonore (Watt)	Durée d'hydrolyse (min)	Remarques particulières
	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻					
SUS2506	3,43	5,01	3454	100	0	83	
AUS2606	3,56	5,35	2805	100	50	76	
AUS0507	3,51	5,28	2796	100	50	90	
AUS1007	3,50	5,28	2775	100	100	60	
AUS1807	3,52	5,28	2866	80	100	186	✓ Filtration impossible
AUS1907	3,55	5,31	2890	90	100	160	✓ Arrêt des ultrasons après 37 min ✓ Filtration impossible
AUS2108	3,67	5,16	4133	90	100	191	✓ Filtration impossible
SUS2808	1,58	2,25	8842	95	0	92	✓ Filtration impossible
AUS2908	1,82	2,61	7325	90	100	116	✓ Précipitation pendant la montée en température ✓ Filtration impossible
AUS0409	1,58	2,26	8668	70	100	202	✓ Filtration impossible
SUS1309	1,52	2,24	7434	70	0	219	✓ Filtration impossible
SUS2609	3,65	5,23	3673	100	0	125	
SUS2809	3,56	5,16	3478	100	0	126	
AUS0410	3,34	5,07	2814	100	60	76	
AUS1710	3,35	5,13	2673	100	60	106	
AUS2210	3,32	5,20	2345	100	30	105	
SUS0511	3,38	5,22	2506	100	0	93	
AUS0811	3,17	4,89	2692	100	100	60	

Tableau 5-4 : Description générale des essais expérimentaux.

Les concentrations apparentes en titane et en sulfate ont été mesurées selon les protocoles de dosage présentés précédemment. De ces mesures, nous pouvons estimer la sursaturation initiale de la solution en appliquant la relation déterminée par Raskopf¹³ (1990) :

$$S = \frac{K_S \cdot C_{\text{Ti}^{4+}}^{\text{apparente}}}{\left(C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{apparente}} - C_{\text{Ti}^{4+}}^{\text{apparente}}\right)^2} \quad (5-5)$$

où $K_S \approx 2512 \text{ mol.l}^{-1}$ à 100°C.

On peut alors considérer que deux grandes familles d'essais ont été menées :

- ♦ la première correspondant à des solutions de sursaturation moyenne ($S \approx 3000$) ;
- ♦ la seconde correspondant à des solutions de sursaturation élevée ($S \approx 8000$).

Pour ces deux familles, différentes conditions expérimentales ont été testées : variation de la température d'hydrolyse et de la puissance ultrasonore appliquée.

La puissance ultrasonore est celle indiquée par le générateur de la sonotrode, et ne correspond donc pas à la puissance réellement transmise au sein de la solution.

La durée d'hydrolyse reportée dans le Tableau 5-4 est le temps écoulé entre le début du palier de température et la fin de l'expérience. Dans le cas d'un essai avec ultrasons, ce temps correspond aussi à la durée globale d'insonification, sauf pour l'expérience AUS1907.

Le nombre d'expériences menées peut paraître de prime abord restreint. Les justifications en sont les suivantes :

- ♦ la mise en œuvre de ce type de manipulations expérimentales est longue et délicate, car le milieu est chaud et corrosif ;
- ♦ les analyses granulométriques des échantillons prélevés sont fortement consommatrices de temps (à titre d'exemple, la détermination de la distribution granulométrique par sédimentation centrifuge implique plus de deux heures de mesure par échantillon) ;
- ♦ des études de reproductibilité s'imposent pour valider les résultats.

Nous avons porté un soin tout particulier à l'analyse de nos résultats, par des méthodes complémentaires et diversifiées, et cela pour justement pallier au nombre limité d'expériences que nous pouvions raisonnablement envisager, pour une campagne de mesures de quelques mois.

5.3.2 Difficultés de la mise en œuvre expérimentale.

Dès le début de ce travail, nous avons fait le choix de nous référer à l'étude menée par Raskopf¹³ en 1990. Bon nombre de pistes nous ont été révélées à la lecture de son rapport de thèse.

Malgré cette aide précieuse, nous avons eu à déplorer des difficultés inattendues dans la mise en œuvre du procédé de précipitation du dioxyde de titane. L'hydrolyse thermique implique des conditions de température élevée, et le milieu fortement acide a aussi compliqué l'installation de l'appareillage expérimental, notamment au niveau des ultrasons.

Par ailleurs, les méthodes de caractérisation des particules nanométriques étaient inaccoutumées pour le laboratoire, et elles nous ont demandé un soin tout particulier, les conditions d'acidité et de température du milieu réactionnel interdisant la granulométrie en ligne.

Selon la littérature et le travail de Raskopf¹³ (1990), ce procédé industriel donne lieu à des rendements de précipitation dépassant les 90%, à condition de poursuivre la thermo-hydrolyse pendant plusieurs heures à des températures dépassant le plus souvent 100°C. Notre objectif étant d'étudier l'impact de l'application d'ultrasons sur la nucléation, plutôt que de reproduire l'étude du procédé déjà effectuée par Raskopf¹³, nous avons fait le choix de ne considérer que des précipitations sans ensemencement, à des températures modérées de 70 à 100°C, en concentrant notre attention sur l'apparition du solide.

Ainsi, le rendement de tous nos essais expérimentaux, avec ou sans ultrasons, n'a atteint que quelques pour-cent, parce que nous n'avons pas poursuivi la thermo-hydrolyse suffisamment longtemps.

D'autre part, nous avons rencontré de nombreux déboires techniques au niveau de l'appareillage ultrasonore lui-même. Bien que nous ayons fait concevoir une sonotrode spécifique par la société Sinaptec, réalisée en titane afin de résister au milieu fortement corrosif, il s'est avéré à l'usage que cette société n'a pas respecté le cahier des charges que nous lui avions pourtant soumis. Ainsi, après des essais menés en toute confiance, des problèmes de générateur se sont révélés, nous privant notamment de la connaissance de la puissance ultrasonore réellement appliquée. Après plusieurs interventions de la société Sinaptec, nous nous sommes aperçu que la sonde ultrasonore n'avait pas été calibrée correctement pour fonctionner de manière optimale à 100°C. Par ailleurs, une intervention a été nécessaire sur l'électronique du générateur de puissance, ce qui a modifié considérablement les conditions opératoires, rendant de ce fait la comparaison des divers résultats fastidieuse.

La conception de sonotrodes pour des conditions opératoires spécifiques semble être problématique. Il est vrai que l'élévation de la température modifie les fréquences de résonance des transducteurs, au point de pouvoir les désaccorder. Cependant, le refroidissement de la sonotrode et l'asservissement en fréquence de son transducteur devraient suffire à assurer son fonctionnement correct et reproductible.

5.4 Analyse granulométrique des poudres précipitées.

Tous les échantillons, prélevés en cours ou en fin d'hydrolyse, ont été analysés par sédimentation centrifuge à l'aide d'une photo-centrifugeuse de type CAPA-700 de la société Horiba présentée au paragraphe 5.2.2.3 en page 240.

5.4.1 *Effet de l'application d'un champ ultrasonore.*

Dans un premier temps, et afin de se forger une opinion quant à l'orientation à donner à l'étude, nous avons cherché à comparer deux expériences complémentaires décrites dans le Tableau 5-5.

La première expérience correspond tout simplement aux conditions expérimentales employées traditionnellement au niveau industriel. La concentration apparente en titane de la solution est importante, et la température de l'hydrolyse est élevée.

La seconde expérience est identique à la première, si ce n'est l'application d'un champ ultrasonore de puissance moyenne dès la fin de la rampe de température ayant permis d'atteindre la température d'hydrolyse souhaitée.

Dénomination	Concentrations apparentes (mol.l ⁻¹)		Température d'hydrolyse (°C)	Durée d'hydrolyse (min)	Agitation (tours/min)	Puissance Ultrasonore (Watt)
	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻				
SUS2506	3,43	5,01	100	83	305	0
AUS2606	3,56	5,35	100	76	305	50

Tableau 5-5 : Description des essais expérimentaux.

La Figure 5-6 représente les répartitions granulométriques obtenues par cette méthode pour les essais expérimentaux que nous avons menés. Le Tableau 1-2 donne des éléments complémentaires quant à ces distributions de tailles.

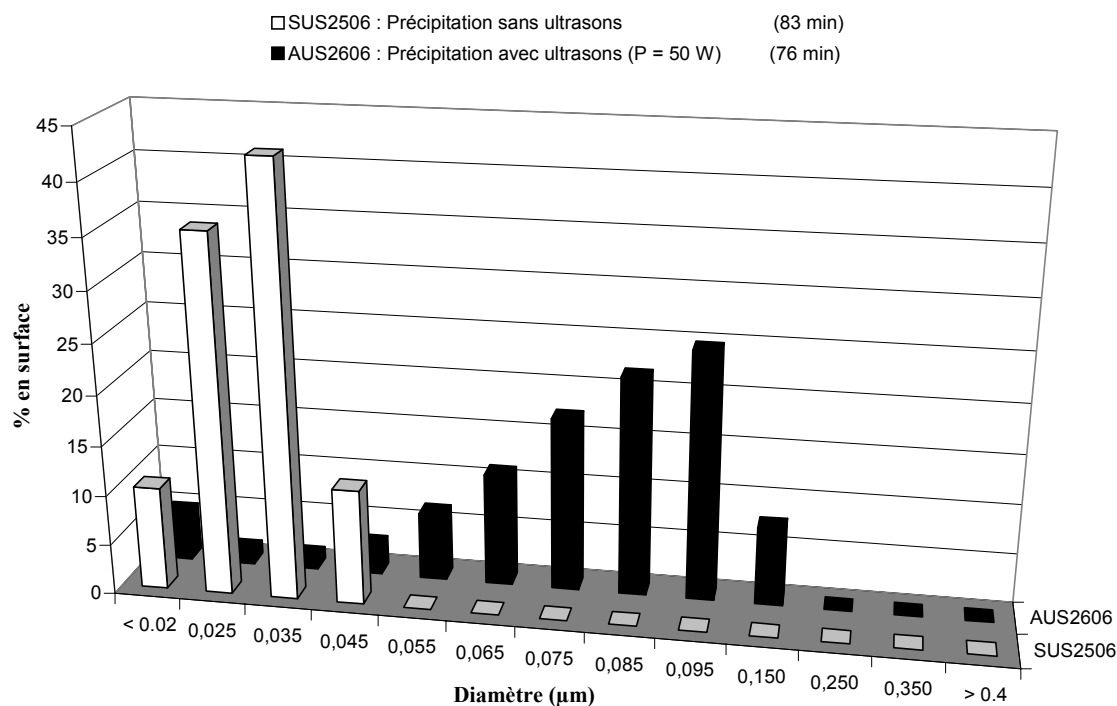


Figure 5-6 : Comparaison des répartitions granulométriques finales obtenues au CAPA-700.

Dénomination	Concentrations apparentes (mol.l ⁻¹)		Diamètre moyen en surface (μm)	Déviation standard (μm)
	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻		
SUS2506	3,43	5,01	0,03	0,01
AUS2606	3,56	5,35	0,08	0,03

Tableau 5-6 : Description des répartitions granulométriques finales obtenues au CAPA-700.

Le diamètre moyen des poudres obtenues en présence d'ultrasons est quasiment trois fois plus grand que celui des poudres obtenues lors de la précipitation dans des conditions classiques. Cependant, cette méthode granulométrique ne donne pas accès à la taille élémentaire des cristallites de TiO₂, mais tout au plus au rayon moyen des agrégats qu'ils forment en solution. Il est possible que l'application des ultrasons favorise l'agglomération des cristaux élémentaires.

Un bilan de matière sur les échantillons prélevés révèle que la concentration de solide en phase liquide est plus importante lors de l'essai avec ultrasons, que sans ultrasons. Les ultrasons seraient donc responsables d'un accroissement de nucléation, ces nuclei en grand nombre s'agglomérant pour donner lieu à des structures de plus grandes tailles.

Une autre possibilité est que l'application d'un champ ultrasonore réduise le temps d'induction, c'est-à-dire le temps de latence avant l'apparition du solide. Pour une même durée d'hydrolyse, les particules ont alors le temps d'atteindre une taille plus importante par croissance avec ultrasons que sans.

L'agglomération ou la croissance seraient donc à l'origine de l'accroissement de la taille moyenne des particules obtenues en présence d'ultrasons. Le suivi de la répartition

granulométrie en nombre de particules pourra peut-être permettre de choisir entre ces deux explications.

Des mesures de tailles de l'échantillon AUS2606, stocké à 4°C et à l'abri de la lumière, réalisées huit jours plus tard conduisent à des tailles d'agglomérats dix fois plus importantes que l'essai sans ultrasons SUS2506. Cela témoigne de la forte tendance à s'agglomérer de ces poudres. Dans la suite de l'étude, les échantillons prélevés ont été analysés au plus vite après leur prélèvement, afin d'éviter cette agglomération. Le délai maximum entre le prélèvement et l'analyse granulométrique n'a jamais excédé 24 heures.

5.4.2 *Influence de la puissance ultrasonore.*

Afin d'évaluer l'impact de la puissance ultrasonore appliquée au cours de l'hydrolyse thermique sur la poudre obtenue par précipitation, nous avons effectué deux essais expérimentaux dans des conditions similaires, et comparables à celles des essais SUS2506 et AUS2606, mais à des puissances de 50 et 100W. Le Tableau 5-7 décrit plus précisément ces essais réalisés.

Dénomination	Concentrations apparentes (mol.l ⁻¹)		Température d'hydrolyse (°C)	Durée d'hydrolyse (min)	Agitation (tours/min)	Puissance Ultrasonore (Watt)
	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻				
AUS0507	3,51	5,28	100	90	305	50
AUS1007	3,50	5,28	100	60	305	100

Tableau 5-7 : Description des essais expérimentaux.

Nous avons effectué des prélèvements réguliers (Tableau 5-8) au cours de ces essais, afin d'étudier l'évolution de la répartition granulométrique des poudres précipitées en fonction du temps. Les échantillons marqués d'une étoile (*) sont les premiers présentant une turbidité visible à l'œil nu. Les déviations standards importantes des deux premiers échantillons peuvent être attribuées à l'erreur de la mesure effectuée par la photo-centrifugeuse, lorsque la densité de particules en solution est particulièrement faible.

N°	Temps (min)	AUS0507		AUS1007		AUS2606	
		Diamètre moyen en surface (µm)	Déviati on standard (µm)	Diamètre moyen en surface (µm)	Déviati on standard (µm)	Diamètre moyen en surface (µm)	Déviati on standard (µm)
1*	49	0,02	4,46				
2	59	0,03	1,18				
3	63	0,04	0,01				
4	68,5	0,05	0,01				
5	74	0,06	0,02				
	76					0,08	0,03
6	80	0,05	0,01				
7	85	0,07	0,01				
1	10			0,01	0,01		
2*	20			0,01	0,01		
3	25			0,02	0,01		
4	30			0,04	0,01		
5	35			0,04	0,01		
6	40			0,05	0,02		
7	45			0,06	0,01		
8	50			0,07	0,02		
9	55			0,09	0,03		
10	60			0,08	0,01		

Tableau 5-8 : Description des répartitions granulométriques obtenues au CAPA-700.

La Figure 5-7 démontre l'effet de la puissance ultrasonore sur la répartition granulométrique des poudres. Au bout d'une heure d'hydrolyse sous ultrasons, la taille moyenne des particules est bien plus grande à $P=100\text{W}$ qu'à $P=50\text{W}$.

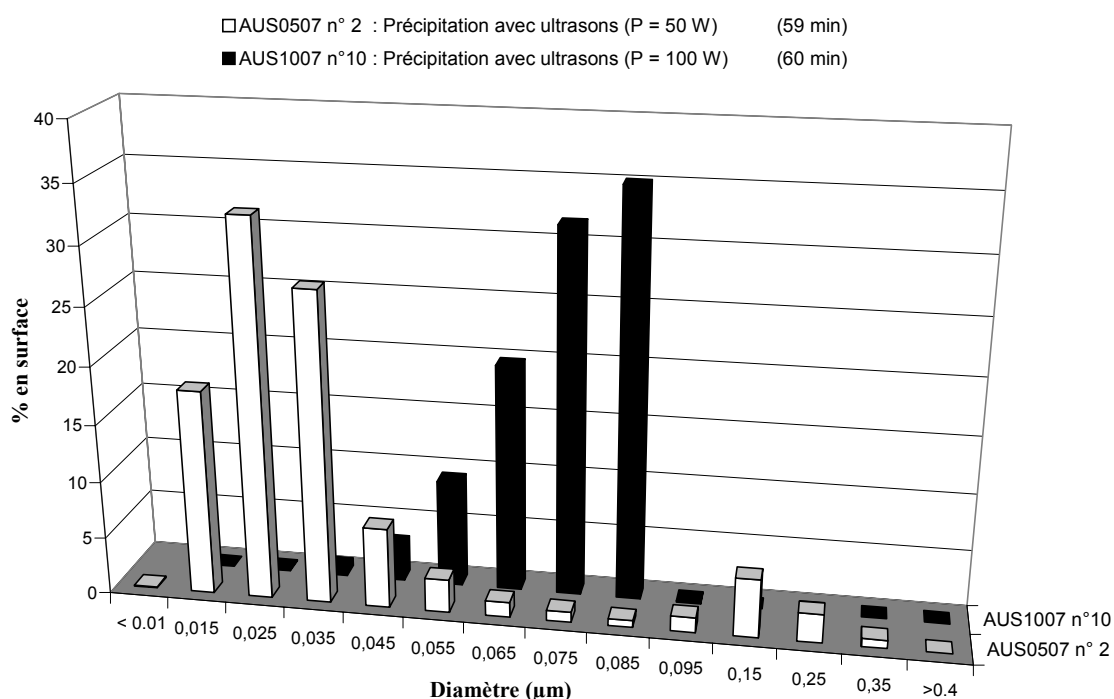


Figure 5-7 : Comparaison de la répartition granulométrique des poudres obtenues au bout d'une heure à différentes puissances ultrasonores.

Les évolutions au cours du temps des répartitions granulométriques en surface (Figure 5-8 et Figure 5-9) mettent en évidence une évolution de la population initiale vers des tailles plus importantes des poudres selon le temps d'hydrolyse. Les distributions granulométriques sont mono-modales. En outre, plus la puissance ultrasonore est importante, plus vite la taille moyenne de la poudre atteindra une valeur donnée. La puissance ultrasonore tend à accroître le diamètre moyen du précipité formé pour une durée considérée d'hydrolyse thermique. En fait, nous le verrons par la suite, le diamètre moyen apparent à un temps donné est plus important parce que le solide est apparu plus tôt, ce qui revient à dire que la puissance ultrasonore diminue le temps d'induction.

Les Figure 5-10 et Figure 5-11 représentent les répartitions granulométriques en nombre en fonction du temps d'hydrolyse thermique, pour les précipitations réalisées respectivement à des puissances de 50 à 100W. Ces distributions ont été calculées à partir des distributions en surface mesurées. Pour cela, les particules ont été assimilées à des sphères.

La comparaison de ces deux figures met en évidence le fait que les particules de tailles inférieures ou égales à $0,015\text{ }\mu\text{m}$ sont toujours plus nombreuses pour la puissance ultrasonore la plus élevée, quel que soit le temps d'hydrolyse considéré. Pour $P=50\text{W}$, les particules appartenant aux deux premières classes granulométriques ($0,005$ et $0,015\text{ }\mu\text{m}$) disparaissent après 25 minutes (échantillon n°5). Pour $P=100\text{W}$, les particules de tailles inférieures à $0,015\text{ }\mu\text{m}$ disparaissent seulement après 55 minutes d'insonification.

Il semblerait donc que l'application d'un champ ultrasonore pendant l'hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titanyle favorise l'apparition de fines particules (par nucléation et / ou par attrition) : plus la puissance ultrasonore est importante, plus la formation de particules de petites tailles paraît être favorisée pendant une durée plus longue.

Une fois terminée cette génération de fines particules, les populations granulométriques se déplacent vers des tailles plus importantes par des mécanismes de croissance et / ou d'agglomération.

Le Tableau 5-9 synthétise les temps d'induction moyens que l'on peut estimer selon l'observation visuelle des premiers troubles des solutions, et à partir des analyses granulométriques réalisées pour l'ensemble des essais expérimentaux effectués à 100°C et à sursaturation moyenne, pour différentes puissances ultrasonores appliquées. Bien évidemment, ces estimations ne peuvent être qu'approximatives, dans la mesure où il est particulièrement difficile de déterminer avec précision le temps réellement nécessaire pour que les premiers cristaux apparaissent. En effet, nous avons effectué des prélèvements plus ou moins rapprochés dans le temps, mais nous ne pouvions pas effectuer l'analyse des granulométries en continu. De toutes façons, la limite de détection du CAPA700 se situe aux environs de 10 nm, et la détermination du diamètre moyen par cet appareil n'est possible qu'à condition que l'échantillon ait une teneur suffisante en nombre de particules. Ces limitations de la méthode d'analyse permettent néanmoins la détermination d'un temps moyen d'induction, correspondant à des tailles moyennes de 10 nm maximum, pour les différentes puissances ultrasonores appliquées à la solution précipitante. Il apparaît clairement que le temps d'induction décroît avec l'augmentation de la puissance ultrasonore appliquée.

Puissance ultrasonore (Watt)	Temps d'induction (min)
0	30 à 35
30	< 25
50	< 25
60	< 25
100	< 10

Tableau 5-9 : Effet de la puissance ultrasonore sur le temps d'induction (100°C et sursaturation moyenne).

Par ailleurs, le Tableau 5-10 présente les bilans de matière effectués en fin de précipitation, par pesée de la suspension avant filtration et de la poudre sèche obtenue par filtrage et séchage. Il s'avère que le rendement de la précipitation est plus important à forte puissance ultrasonore (essai AUS1007) qu'à puissance modérée (essais AUS0507 et AUS2606). À forte puissance ultrasonore le rendement est de 50% plus important, pour une durée d'hydrolyse d'un tiers moindre.

Dénomination	Concentrations apparentes (mol.l ⁻¹)		Puissance ultrasonore (Watt)	Durée d'hydrolyse (min)	Masse de TiO ₂ sec (g)	Teneur de TiO ₂ en solution (%)
	Ti ⁴⁺	SO ₄ ²⁻				
SUS2506	3,43	5,01	0	83	2,3203	0,232
AUS2606	3,56	5,35	50	76	2,7574	0,246
AUS0507	3,51	5,28	50	90	2,7603	0,247
AUS1007	3,50	5,28	100	60	4,1314	0,368

Tableau 5-10 : Rendement de l'hydrolyse thermique selon la puissance ultrasonore appliquée.

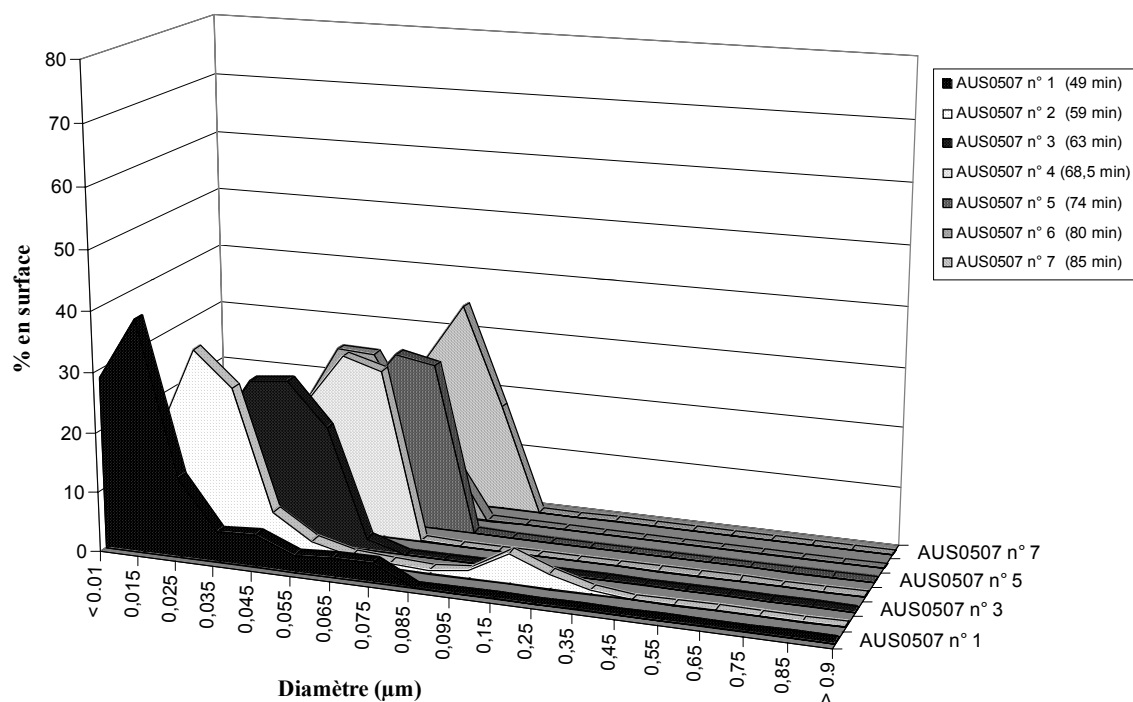


Figure 5-8 : Évolution de la répartition granulométrique en surface de la poudre obtenue lors de l'essai AUS0507, puissance ultrasonore de 50W.

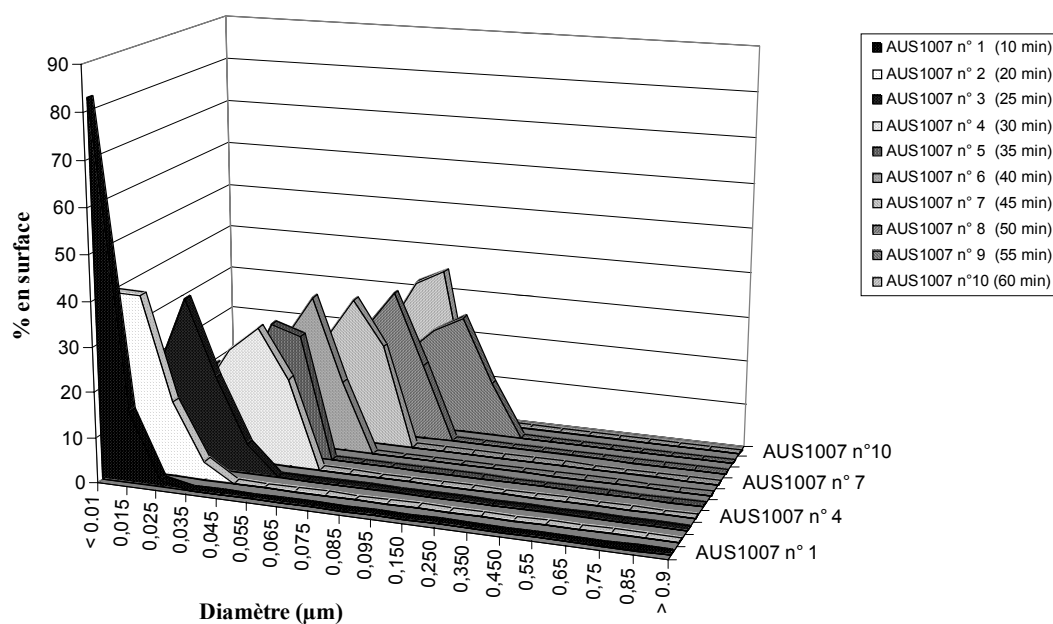


Figure 5-9 : Évolution de la répartition granulométrique en surface de la poudre obtenue lors de l'essai AUS1007, puissance ultrasonore de 100W.

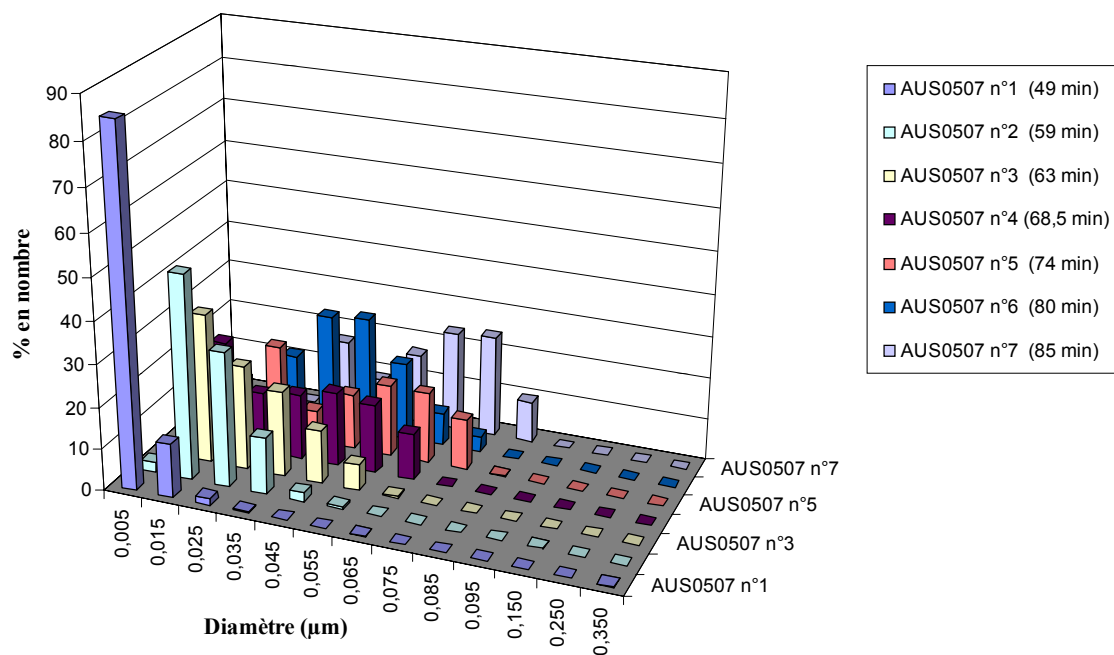


Figure 5-10 : Évolution de la répartition granulométrique en nombre de la poudre obtenue lors de l'essai AUS0507, puissance ultrasonore de 50W.

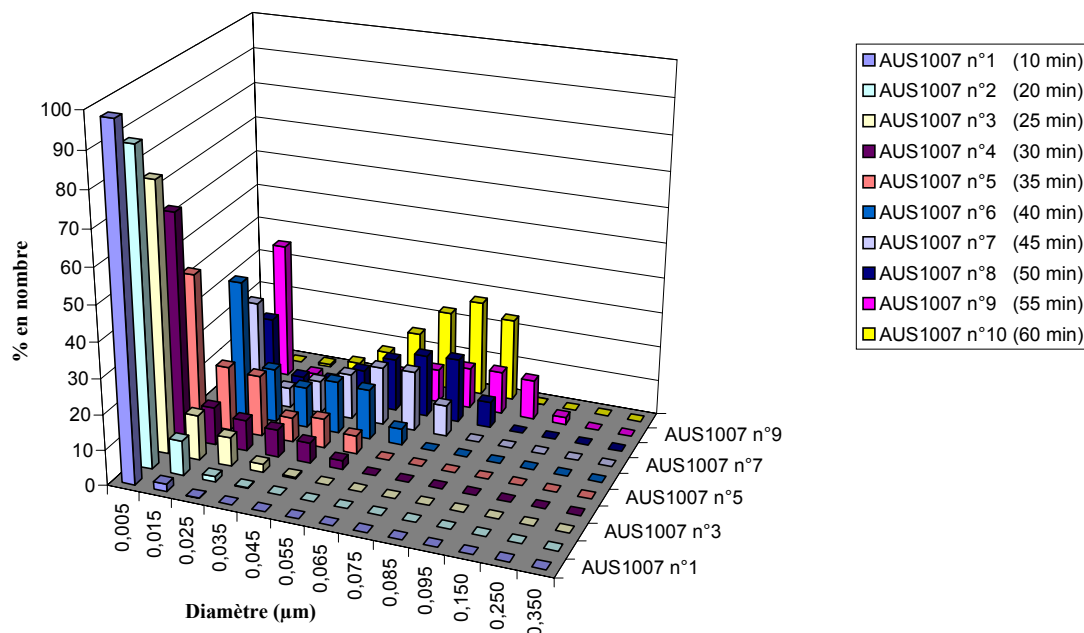


Figure 5-11 : Évolution de la répartition granulométrique en nombre de la poudre obtenue lors de l'essai AUS1007, puissance ultrasonore de 100W.

La Figure 5-12 représente l'évolution des diamètres moyens obtenus pour les échantillons prélevés lors des différents essais de précipitation à 100°C , avec et sans ultrasons, de solutions de sursaturation moyenne. Les particules produites avec une puissance ultrasonore de 100W apparaissent plus rapidement et donnent lieu à des tailles plus importantes à un temps donné, que celles observées sans ultrasons. Cela étant, les premières particules sont apparues bien plus tôt.

D'autre part, cette figure témoigne de la reproductibilité des expériences menées. Les essais correspondant à 0, 50, 60 et 100W ont été effectués plusieurs fois et l'évolution des diamètres moyens présente des tendances reproductibles pour ces différents essais.

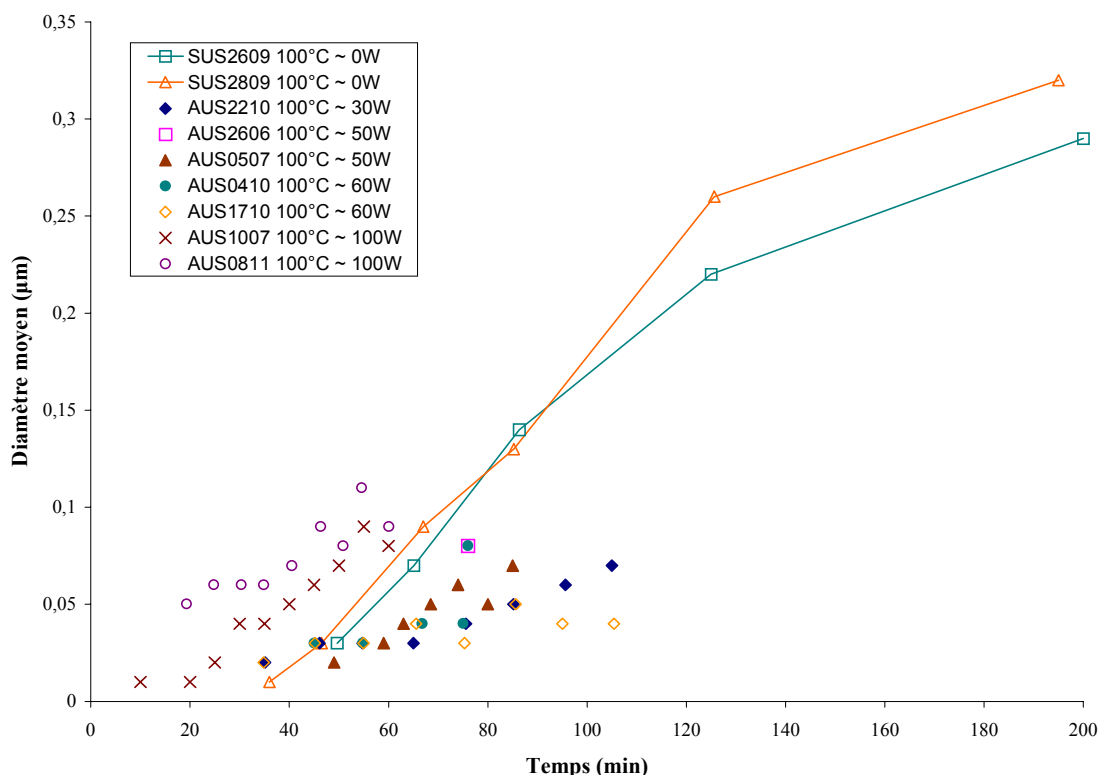


Figure 5-12 : Évolution du diamètre moyen en fonction du temps d'hydrolyse (100°C et sursaturation moyenne).

La Figure 5-13 reprend les distributions obtenues pour 0, 50 et 100W appliqués en prenant comme référence du temps le moment où le solide est détecté. La difficulté de déterminer le temps d'induction avec précision rend cette figure approximative, mais elle montre pourtant que l'application d'ultrasons donne toujours lieu à des diamètres de particules plus faibles qu'en l'absence d'ultrasons, pour un temps de "cristallisation" équivalent.

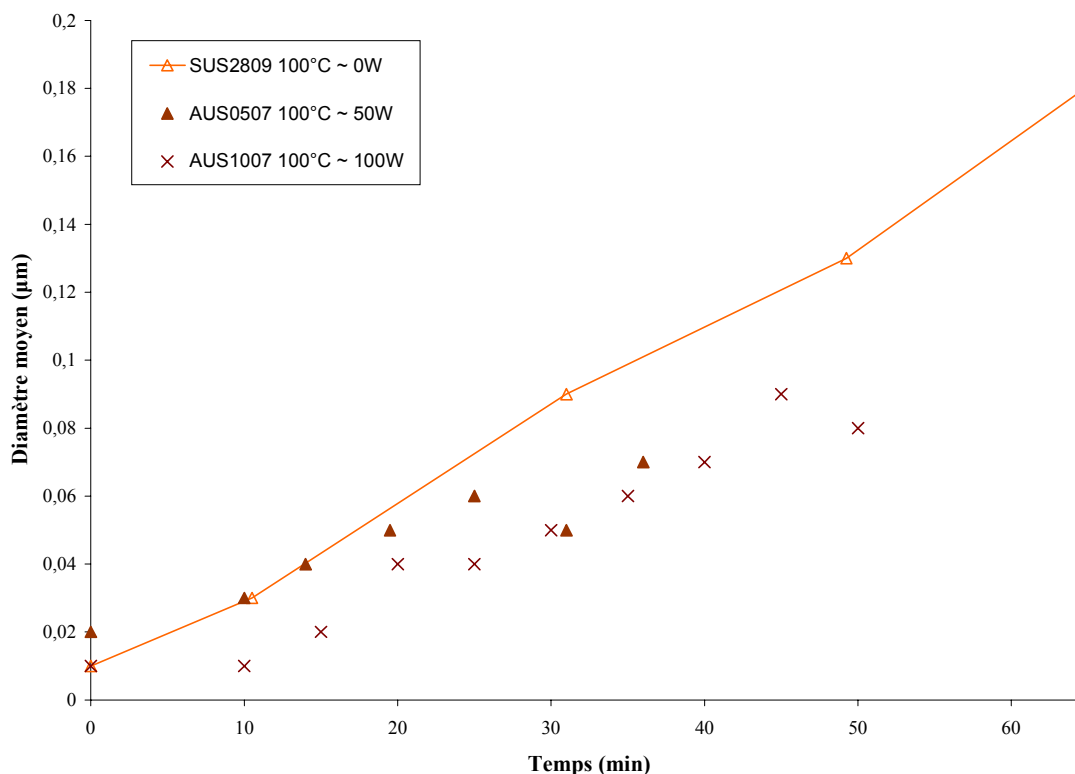


Figure 5-13 : Évolution du diamètre moyen en fonction du temps écoulé après l'apparition du solide (100°C et sursaturation moyenne).

Si l'on regarde l'évolution du diamètre moyen en fonction du temps d'hydrolyse (correspondant à la somme du temps d'induction et du temps de cristallisation), pour différentes puissances ultrasonores (Figure 5-12), on s'aperçoit que le diamètre moyen des particules augmente au cours du temps, ce qui témoigne de la croissance ou de l'agglomération des particules après leur nucléation. Nous nous sommes placés dans des conditions de précipitation favorisant principalement la nucléation, puisque c'est ce que nous voulions étudier. Le faible rendement des thermo-hydrolyses réalisées, ainsi que les faibles désursaturations que nous avons pu mesurer, témoignent du fait que le phénomène de croissance des particules doit être négligeable devant la forte nucléation, sur la durée restreinte des expériences effectuées. Ainsi, il apparaît plus probable que l'augmentation du diamètre moyen observée est due à l'agglomération des nuclei, et non à leur croissance.

Si l'on considère seulement les phénomènes d'agglomération des nuclei comme responsables de la croissance apparente des particules au cours du temps d'hydrolyse, l'évolution du diamètre moyen en fonction de la puissance ultrasonore peut s'expliquer. En effet, les ultrasons, tout en favorisant la nucléation, permettent une désagglomération des nuclei, ce qui donne lieu à des diamètres moyens plus petits que ceux observés lors de la précipitation sans ultrasons.

5.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de dioxyde de titane obtenues en fin d'hydrolyse thermique avec ou sans ultrasons permet l'étude de l'impact des ultrasons sur la morphologie des poudres.

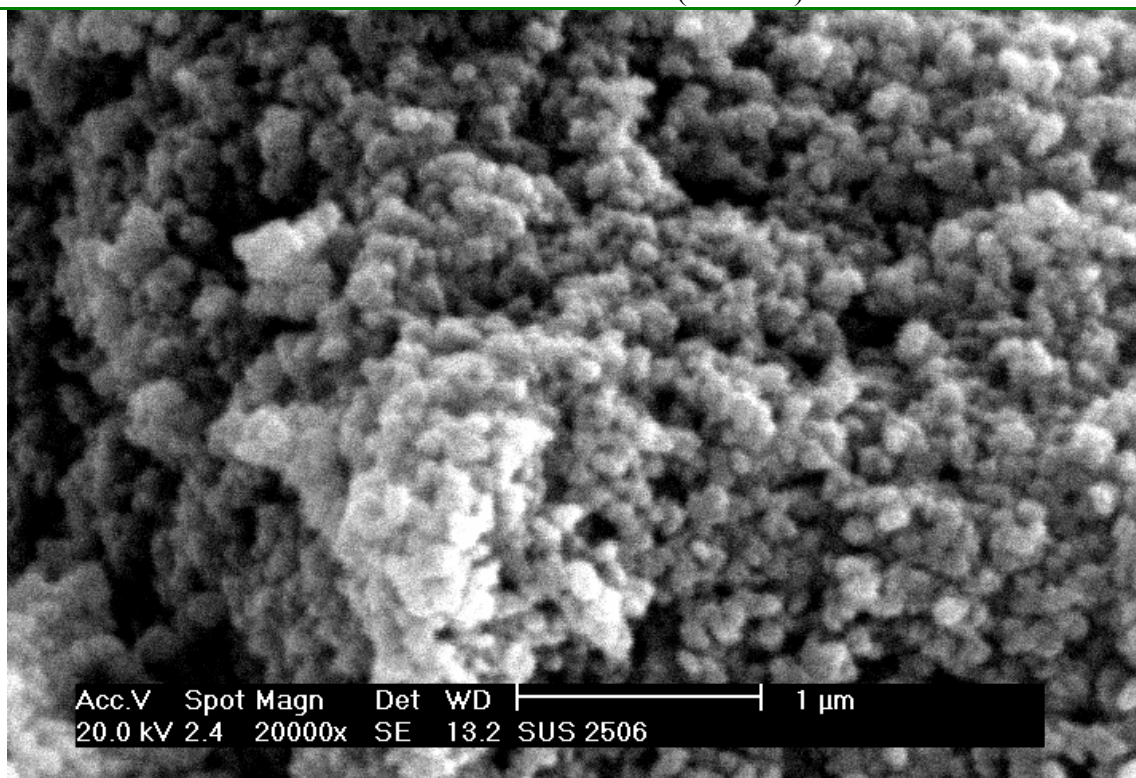
Les photographies au MEB présentées à la Figure 5-14 mettent en évidence le fait que les ultrasons n'ont pas d'influence notable sur la forme et sur la taille des agglomérats observés. Les agglomérats obtenus lors de l'essai avec ultrasons semblent pourtant de plus grande taille. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions pertinentes sur le sujet, puisque la formation des gros agglomérats est très certainement due principalement aux étapes inévitables de filtrage et de séchage des poudres.

L'augmentation de la puissance ultrasonore n'altère pas la morphologie des poudres agglomérées obtenues en fin de précipitation (photographies de la Figure 5-15 prises au MEB).

Les photographies de la Figure 5-16 ont été prises au MEB à de plus forts grossissements pour une poudre obtenue à sursaturation élevée, sans ultrasons. Elles mettent en évidence deux degrés d'agglomération des poudres précipitées : les agglomérats sphériques de l'ordre de 80 à 200 nm semblent être eux-même constitués d'entités que l'on peut estimer à une dizaine de nanomètres.

La Figure 5-17 donnent les photographies obtenues dans les mêmes conditions pour les poudres formées par précipitation de solutions à forte sursaturation, en présence d'ultrasons. Les poudres présentent des agglomérats de plus grande taille, et de morphologie beaucoup moins uniforme, constitués de structures de quelques dizaines de nanomètres.

SUS2506 ~ 100°C et 0W (X20 000)



AUS2606 ~ 100°C et 50W (X20 000)

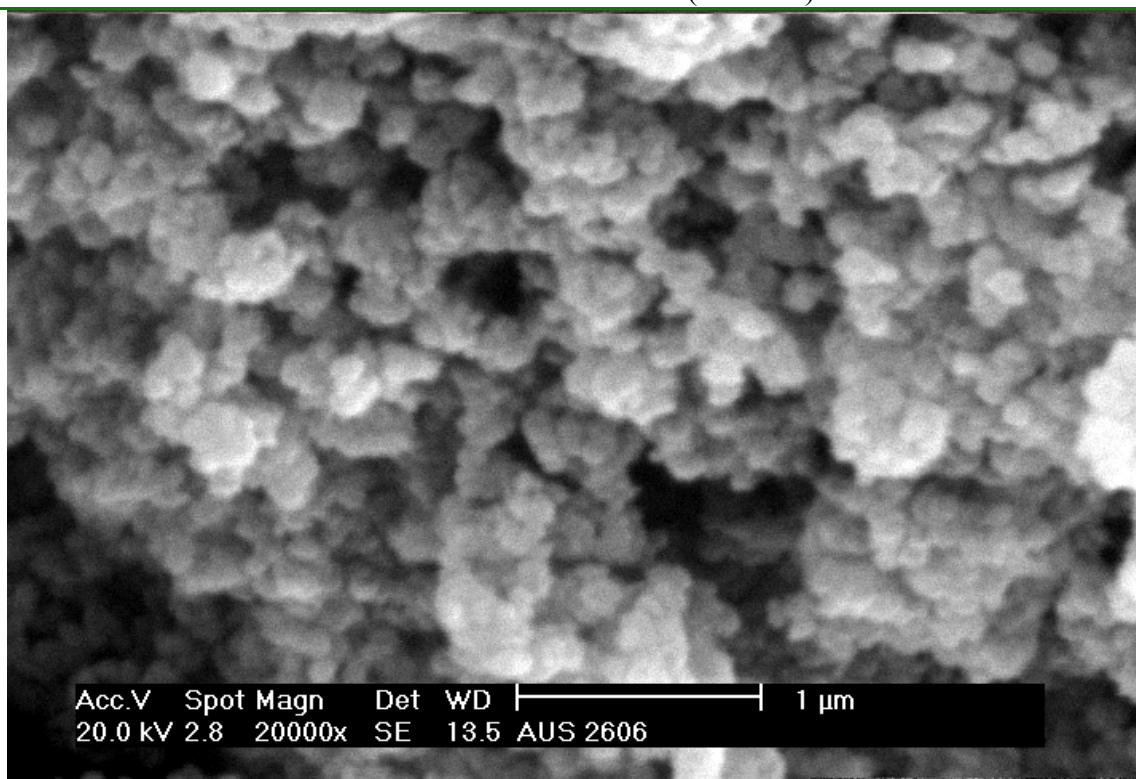
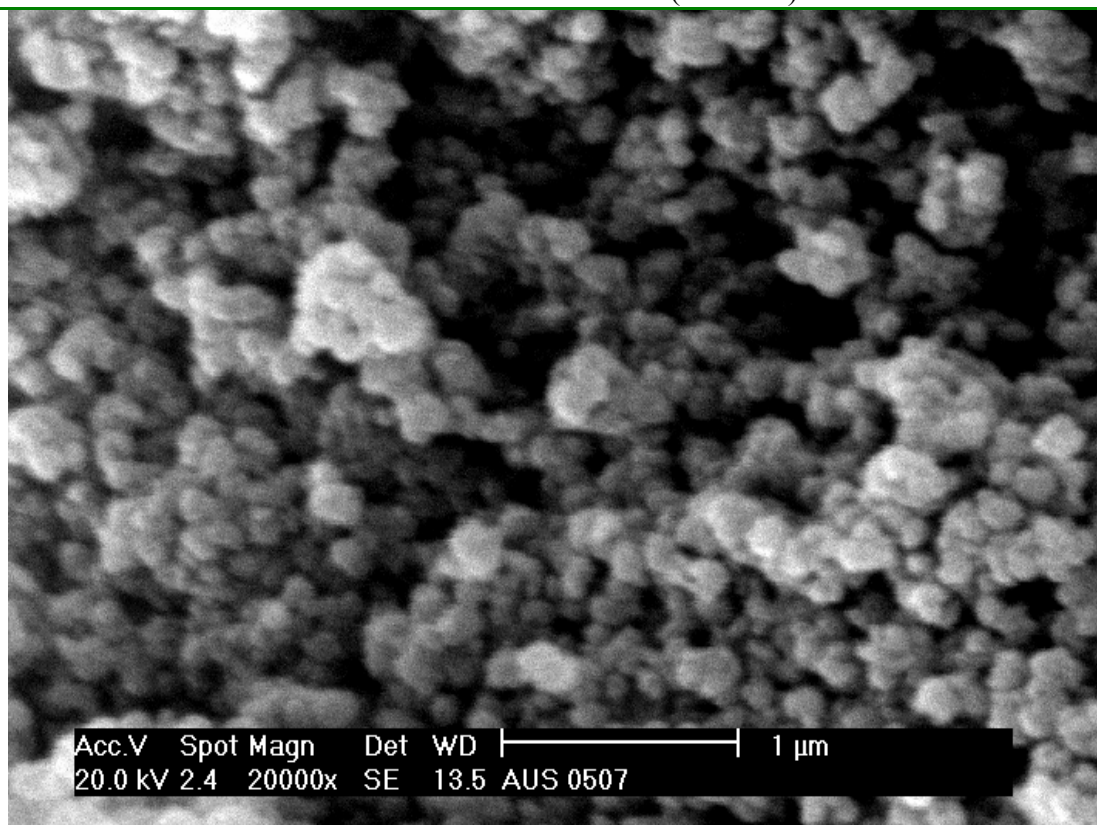


Figure 5-14 : Photographies prises au MEB ~ poudres obtenues avec et sans ultrasons.

AUS0507 ~ 100°C et 50W (X20 000)



AUS1007 ~ 100°C et 100W (X20 000)

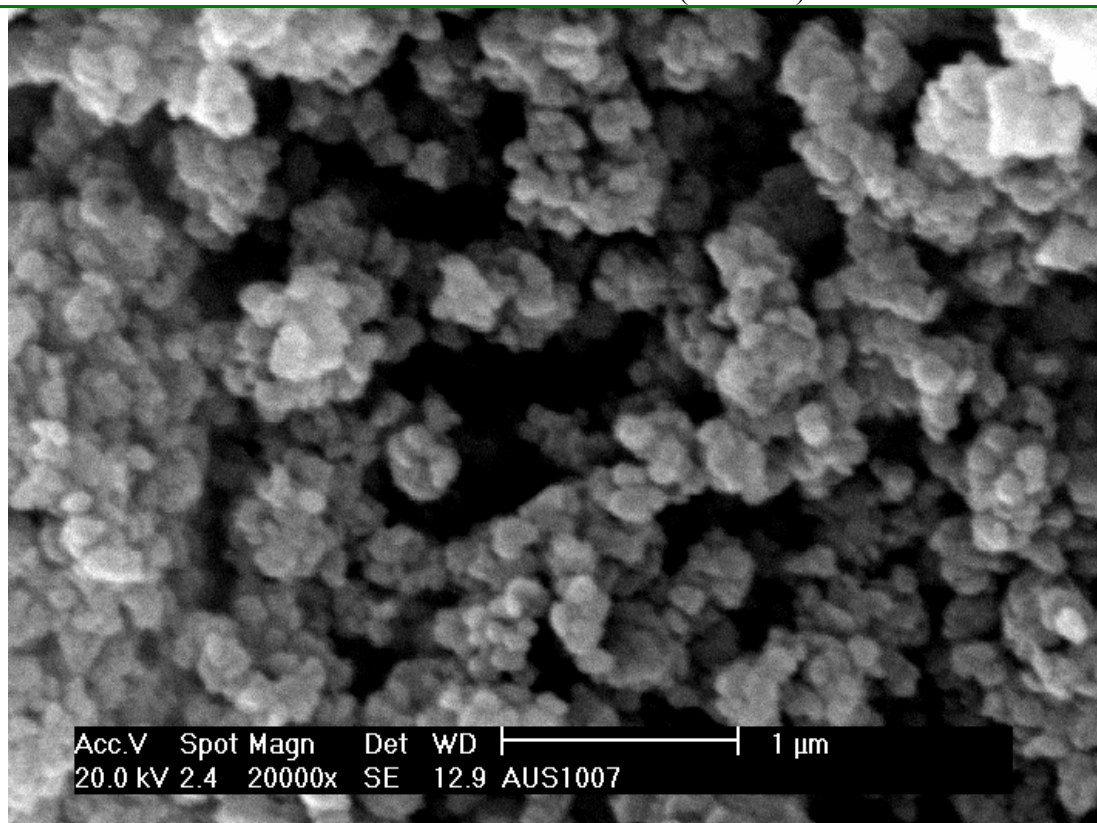


Figure 5-15 : Photographies prises au MEB ~ poudres obtenues à différentes puissances ultrasonores.

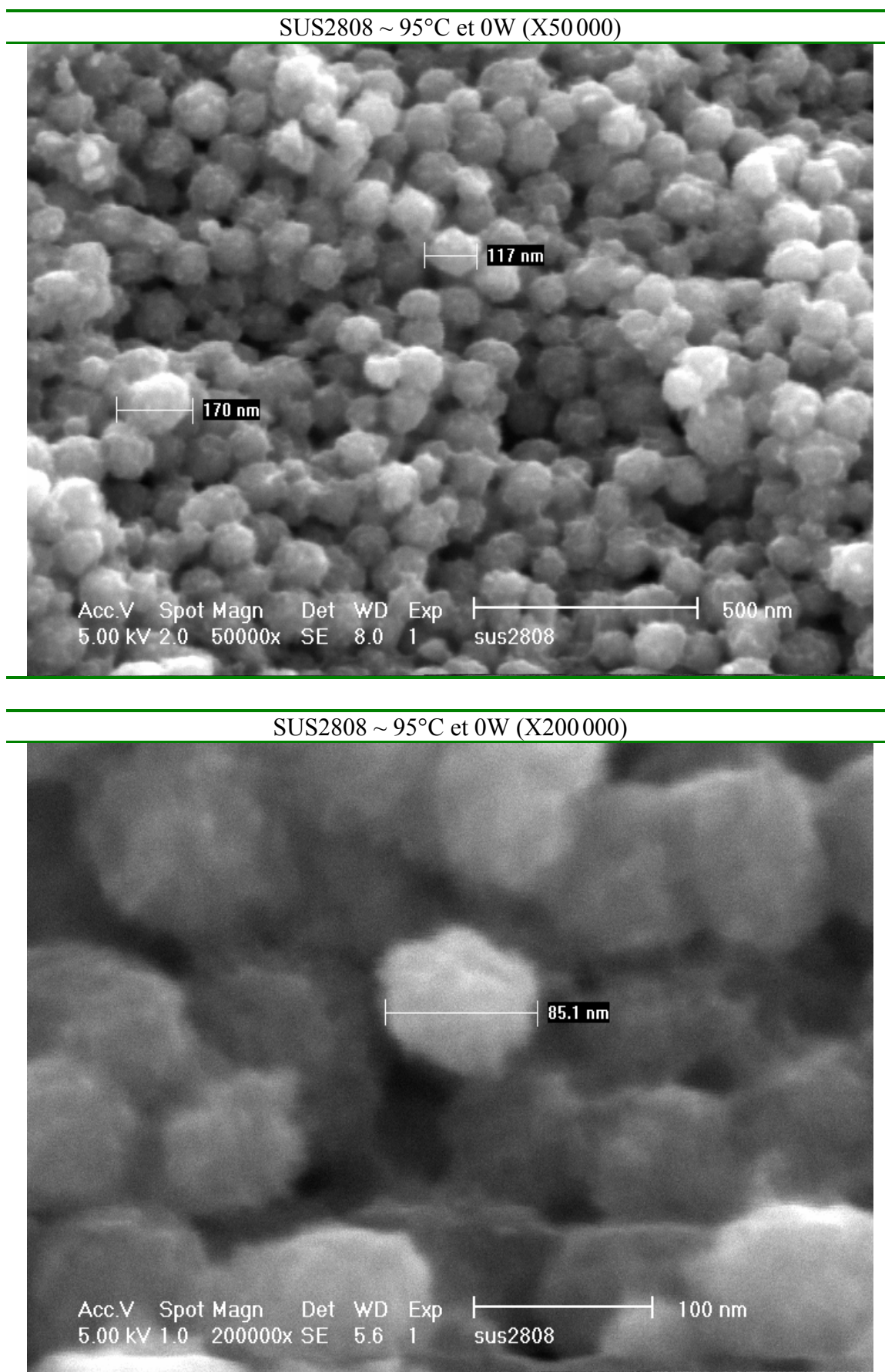
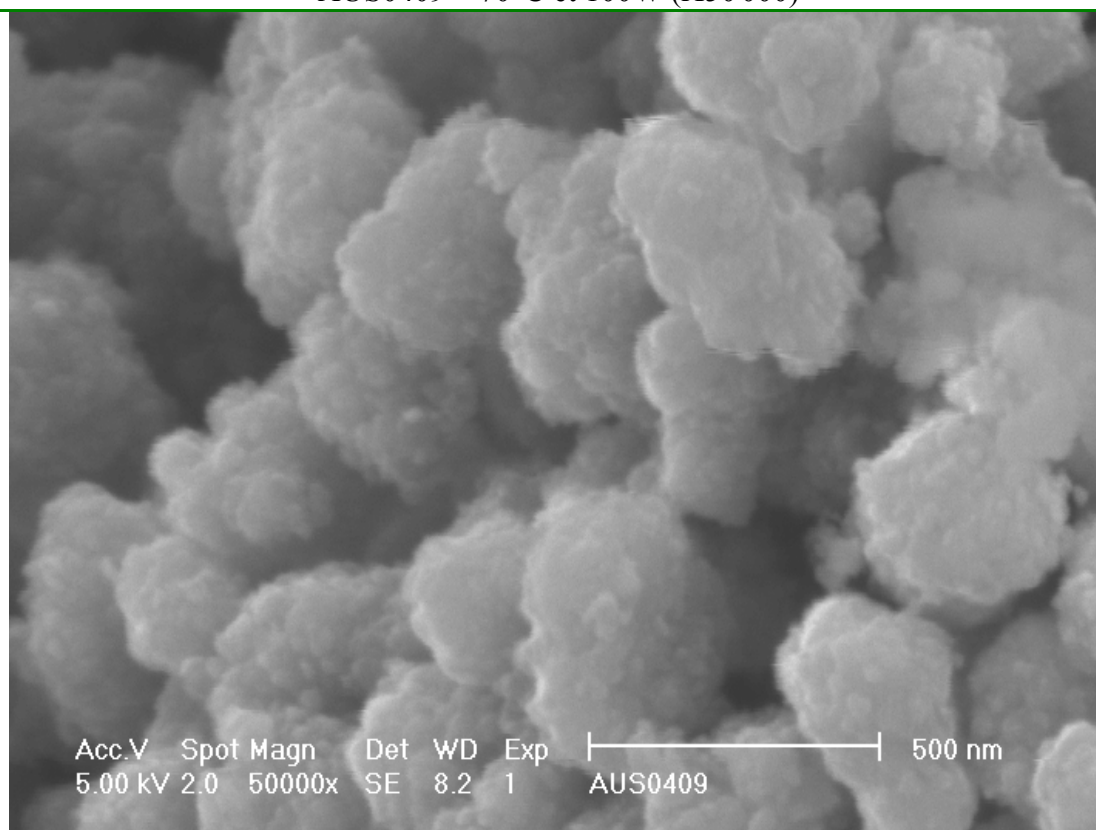


Figure 5-16 : Photographies prises au MEB ~ mise en évidence des différents niveaux d'agglomération.

AUS0409 ~ 70°C et 100W (X50 000)



AUS0409 ~ 70°C et 100W (X200 000)

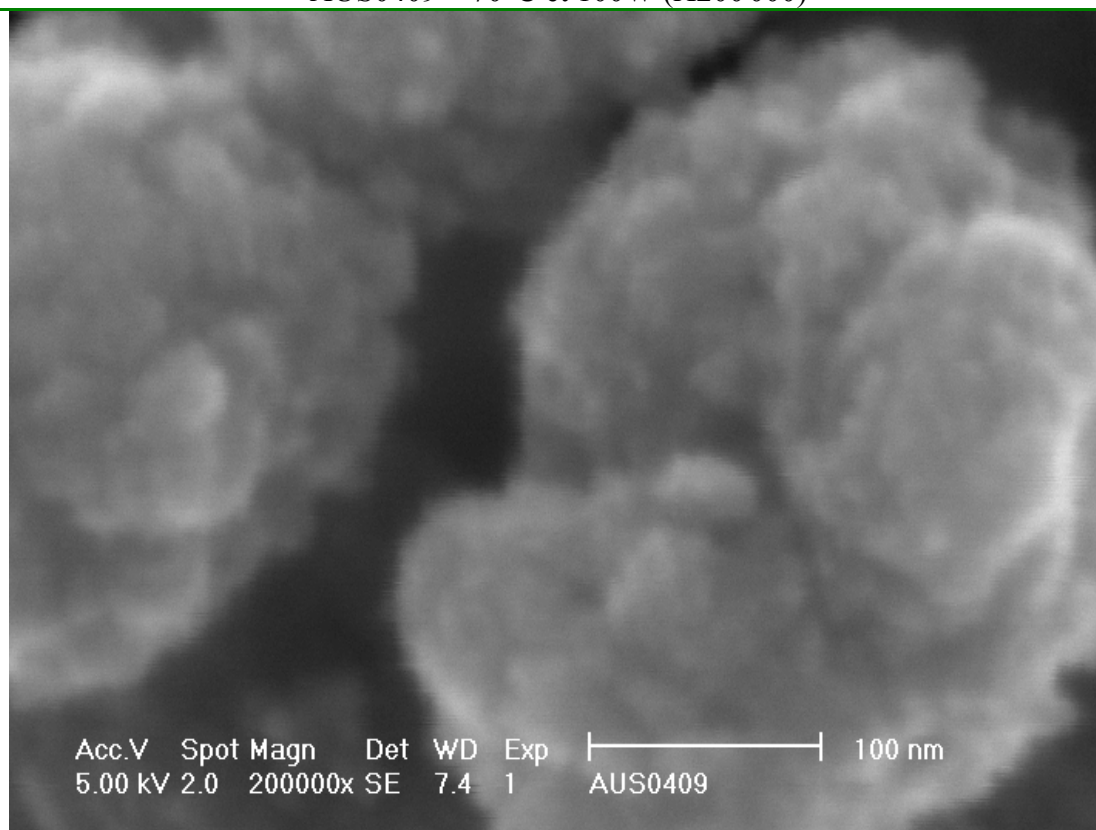


Figure 5-17 : Photographies prises au MEB ~ poudres obtenues à forte sursaturation avec ultrasons.

5.5 Analyse des poudres précipitées par diffraction de rayons-X.

5.5.1 *Effet de l'application d'un champ ultrasonore.*

Afin d'identifier les phases cristallines obtenues, l'acquisition des diagrammes de diffraction de rayons-X des poudres de titane recueillies en fin des essais de précipitation SUS2506 et AUS2606 a été effectuée sur un domaine en 2θ de $20,000^\circ$ à $75,000^\circ$ avec un pas de $0,020^\circ$, les données d'intensité étant collectées pour chaque point à un intervalle de 5 s. La Figure 5-18 reprend ces diffractogrammes, volontairement décalés pour assurer la lisibilité.

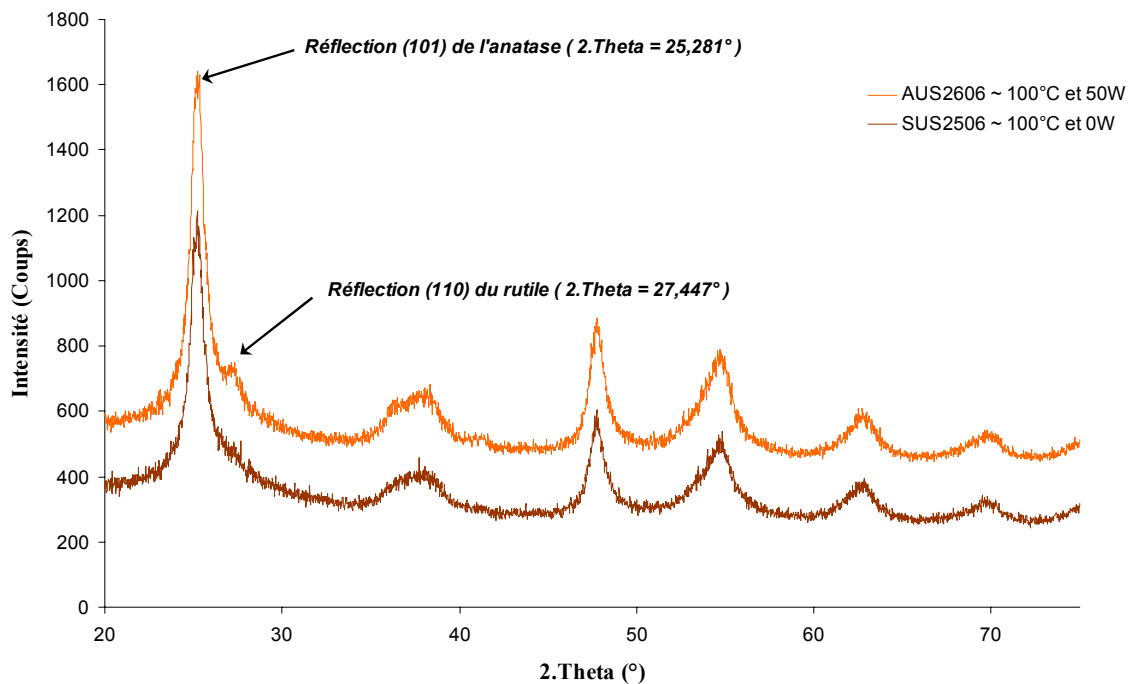


Figure 5-18 : Diffractogrammes en rayons-X ~ Identification des phases cristallines.

L'essai SUS2506 a donné lieu à un diffractogramme caractéristique d'une structure de poudre de TiO_2 pure de type anatase. Le diffractogramme de l'essai AUS2606, quant à lui, révèle la présence de structures cristallines de type rutile au sein d'une matrice d'anatase, les pics caractéristiques du rutile n'étant pas malgré tout aussi intenses qu'ils le seraient dans le cas d'une phase rutile pure.

La présence de structures cristallines de type rutile au sein d'une matrice anatase est remarquable. Rappelons que le procédé de précipitation par hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titane est connu pour donner lieu à la formation de la forme anatase du TiO_2 , dans les conditions expérimentales classiques (telles que lors de l'essai SUS2506). La formation préférentielle de la structure cristalline de type anatase serait due à la présence de sulfate au sein de la solution. Industriellement, la phase rutile peut être obtenue dans un second temps par conversion de la phase anatase par le biais d'un traitement thermique à environ 700°C .

A priori, deux voies semblent pouvoir être explorées pour tenter d'expliquer l'effet des ultrasons sur le procédé et la formation de rutil qui en découle :

- ♦ les effets locaux de température et de pression que génère le champ ultrasonore pourraient permettre la conversion des nuclei d'anatase en rutil,
- ♦ les ultrasons changent les conditions thermodynamiques au sein de la solution, et la phase rutil peut se former dans ces nouvelles conditions.

Il serait intéressant de voir l'impact réel de l'application des ultrasons lors de la précipitation sur la formation de la phase rutil, en faisant varier par exemple la puissance ultrasonore pour de mêmes conditions expérimentales de composition et de température, ou en modifiant la température de travail pour des conditions de composition et de puissance ultrasonore identiques. C'est ce qui a justifié le choix des différents essais expérimentaux qui ont suivis.

Pour infirmer ou confirmer la première de ces hypothèses, on pourrait essayer de synthétiser sans ultrasons des cristaux de dioxyde de titane de phase anatase, puis appliquer à ses cristaux en solution sous-saturée un champ ultrasonore pendant une demi-heure environ.

Nous avons aussi pensé imposer à la poudre d'anatase, obtenue à l'essai SUS2506, une pression importante, pour voir si cette pression pouvait suffire à expliquer un changement de phase solide-solide en solution par insonification.

Pour cela, nous avons placé la poudre dans la cellule d'extraction du dispositif expérimental de mesure de solubilité de composés solides dans des fluides supercritiques, développé au laboratoire[†]. La cellule est mise sous pression à l'aide de dioxyde de carbone placé dans des conditions supercritiques. La cellule est ensuite isolée, et la pression est maintenue pendant un temps donné. Après cette étape statique, la cellule est progressivement remise à la pression atmosphérique pour pouvoir la récupérer et l'analyser.

Nous avons effectué deux essais, le premier en appliquant 150 bars à 45°C pendant une heure, le second en appliquant 300 bars à 45°C pendant 17 heures.

La Figure 5-19 donne les diffractogrammes obtenus avec et sans application de la pression statique sur la poudre sèche anatase. À partir de ces essais, il n'est pas possible de conclure. La pression n'a pas suffi à permettre un changement de phase anatase - rutil, comme pourrait le faire la calcination à 700°C par exemple, mais les conditions expérimentales de ces essais sont relativement éloignées de celle en cours d'hydrolyse. Lors de la précipitation, la pression peut agir directement sur la structuration cristalline, ce qui doit être plus simple qu'une modification solide-solide.

[†] **Sauceau M., Fages J., Letourneau J.-J., Richon D.,** *A Novel Apparatus for Accurate Measurements of Solid Solubilities in Supercritical Phases.* Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4609-4614 (2000).

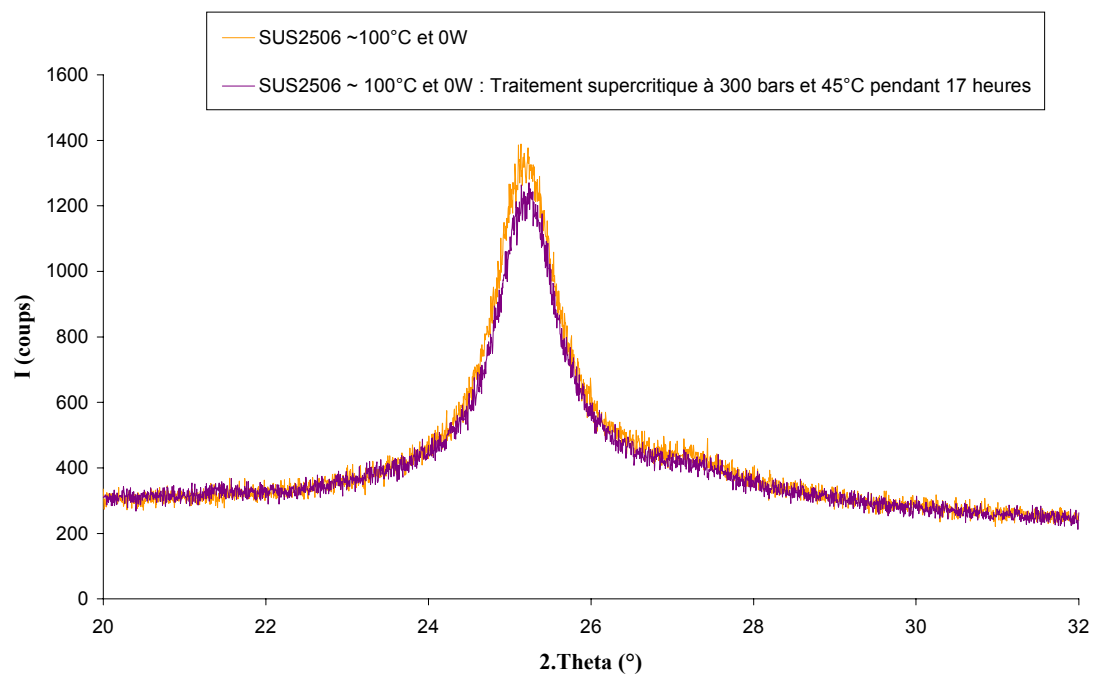


Figure 5-19 : Essai de changement de phase anatase – rutile par application d'une pression statique.

5.5.2 *Influence de la puissance ultrasonore.*

En présence d'ultrasons, l'hydrolyse thermique des solutions de sulfate de titanyle donne lieu à des particules de dioxyde de titane de phases cristallines anatase et rutile, comme en témoignent les diagrammes de diffraction en rayons-X. La Figure 5-20 met en évidence le fait que la réponse en diffraction X, et par conséquent les réflexions propres à la structure de l'anatase et à celle du rutile, dépendent de la puissance ultrasonore.

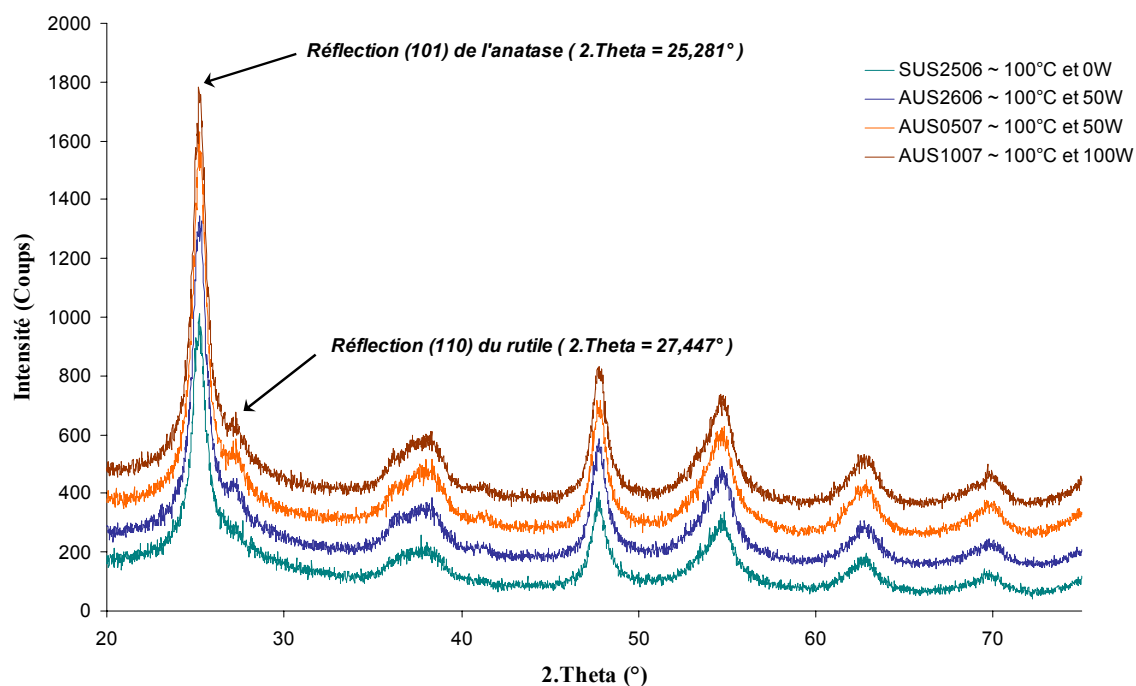


Figure 5-20 : Influence de la puissance ultrasonore sur les diffractogrammes.

L'acquisition fine de ces diffractogrammes, sur le domaine restreint en 2θ de 20,000° à 32,000° avec un pas de 0,005°, rend possible une étude quantitative de l'évolution de la quantité de phase rutile formée, par rapport à celle d'anatase, en fonction de la puissance ultrasonore employée. En effet, selon Spurr et Myers²⁰² (1957), la fraction en masse de rutile contenue dans la poudre peut être calculée par :

$$F_R = 1/[1 + 0,790 \cdot I_A/I_R] \quad (5-6)$$

où I_A et I_R sont respectivement les intensités intégrées de la réflexion (101) de l'anatase ($2\theta = 25,281^\circ$) et de la réflexion (110) du rutile ($2\theta = 27,447^\circ$), calculées à partir des diffractogrammes en rayons-X.

Pour un échantillon donné de poudre, le rapport I_A/I_R de l'intensité de la plus forte réflexion de l'anatase sur l'intensité de la plus forte réflexion du rutile est indépendant des fluctuations possibles des caractéristiques du diffractomètre employé. Spurr et Myers²⁰² ont montré que cette relation permettait la détermination expérimentale de la teneur en rutile d'un mélange anatase – rutile à moins de 1% près.

Nous avons donc effectué une acquisition fine par diffraction de rayons-X pour l'ensemble des poudres obtenues en fin des différents essais expérimentaux. La Figure 5-21 donne les

diffractogrammes ainsi enregistrés. La puissance ultrasonore semble influencer sur le pic caractéristique de l'anatase, plus que sur celui du rutile.

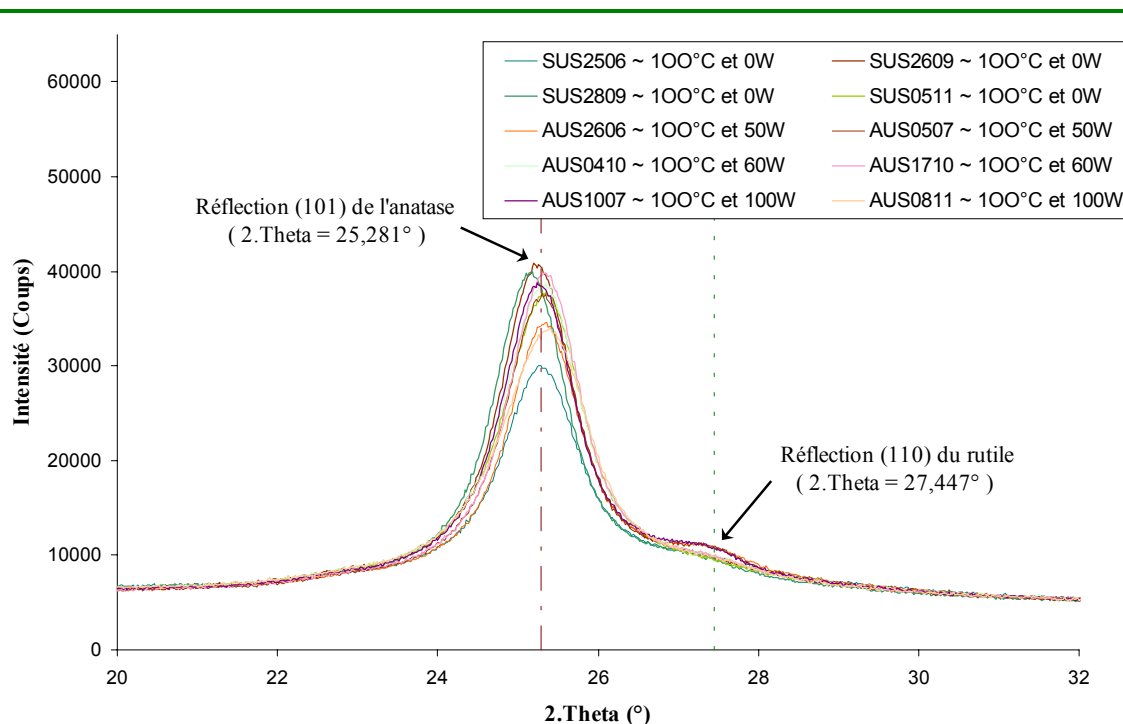


Figure 5-21 : Diffractogrammes obtenus pour nos essais expérimentaux, à 100°C et à sursaturation modérée.

Afin de mener à bien cette étude quantitative sur les mélanges d'anatase et de rutile obtenus lors de la précipitation du dioxyde de titane en présence d'ultrasons, nous avons enregistré les diffractogrammes de mélanges standards avec les mêmes paramètres d'acquisition que pour les poudres obtenues expérimentalement, pour permettre un étalonnage.

Ces mélanges étalons ont été préparés à partir de la poudre anatase obtenue à l'essai SUS2609 et d'une poudre de rutile commerciale (GoodFellow, pureté de 99,5%). La Figure 5-1 représente les diffractogrammes de référence que donnent ces mélanges étalons.

La simple comparaison des diffractogrammes des mélanges étalons avec ceux obtenus pour nos essais expérimentaux fait apparaître que nos mélanges doivent contenir moins de 4% en masse de rutile.

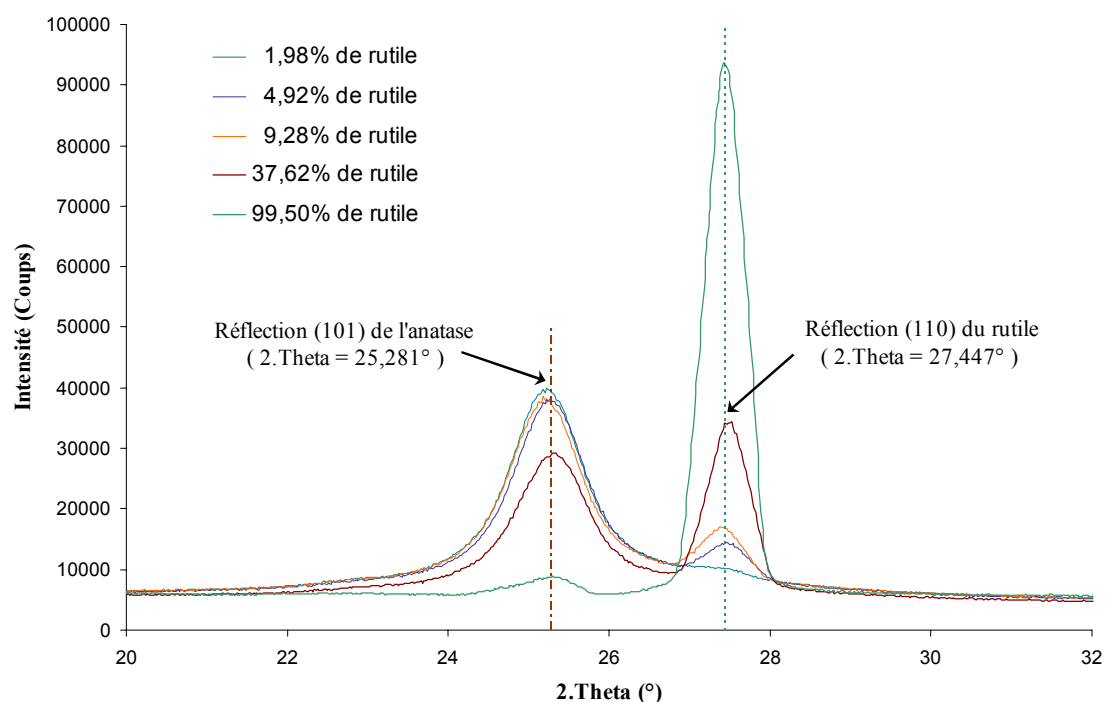


Figure 5-22 : Diffractogrammes des mélanges standards effectués pour l'étalonnage de notre étude quantitative.

Une étude quantitative rigoureuse n'est pas évidente, dans la mesure où les variations du pic caractéristique du rutile ne sont pas d'une grande amplitude. Cependant, pour donner une estimation de la quantité de rutile présente au sein de nos poudres précipitées en présence d'ultrasons, nous nous sommes basés sur la relation proposée par Spurr et Myers²⁰². Pour cela, nous avons déconvolué l'ensemble des diffractogrammes enregistrés pour les différents mélanges standards et échantillons de poudres obtenues par précipitation. Des fonctions de Pearson se sont révélées être mieux adaptées aux mesures par diffraction de rayons-X que des fonctions de Gauss. Nous avons ensuite utilisé les intensités ou les aires des pics déconvolués correspondant aux réflexions propres à l'anatase et au rutile pour renormaliser la relation de Spurr et Myers²⁰².

Dénomination	Température d'hydrolyse (°C)	Puissance Ultrasonore (Watt)	Fraction massique de rutile (d'après les aires)	Fraction massique de rutile (d'après les intensités)	Taille des cristaux élémentaires (nm)
SUS2506	100	0			16
SUS2609	100	0			17
SUS2809	100	0			17
SUS0511	100	0			16
AUS2606	100	50	2,9%	2,0%	17
AUS0507	100	50	2,1%	1,8%	17
AUS1007	100	100	1,9%	1,6%	17
AUS0410	100	60	1,2%	1,0%	16
AUS1710	100	60	1,4%	1,1%	17
AUS2210	100	30	0,7%	0,8%	16
AUS0811	100	100	0,5%	0,9%	14

Tableau 5-11 : Étude quantitative des mélanges d'anatase et de rutile, et application de la loi de Scherrer.

Le Tableau 5-11 synthétise les résultats obtenus pour cette estimation quantitative, selon que l'on se base sur les aires ou sur les intensités des pics de la réflexion (101) de l'anatase.

Il apparaît qu'en présence d'ultrasons, la précipitation du dioxyde de titane donne lieu principalement à de l'anatase, comme lors du procédé classique, mais aussi à une quantité de rutil de 1 à 2% en masse. De plus, la taille des cristaux élémentaires déterminée par la loi de Scherrer (voir équation (5-4) page 243), en considérant la réflexion (101) de l'anatase ($2\theta = 25,281^\circ$), est globalement la même pour l'ensemble des essais expérimentaux menés à 100°C et à une sursaturation moyenne estimée modérée ($S \approx 3000$), et cela que ce soit avec ou sans ultrasons, sans influence flagrante de la puissance appliquée.

L'application des ultrasons lors de la précipitation semble ne pas modifier l'ordre de grandeur de la taille des cristaux élémentaires des poudres de dioxyde de titane obtenues.

5.5.3 *Influence de la sursaturation.*

Dans le procédé classiquement utilisé dans l'industrie, la précipitation par hydrolyse thermique en présence d'ions sulfate conduit nécessairement à la phase anatase du dioxyde de titane, quelle que soit la sursaturation initiale de la solution de sulfate de titane. Nous avons montré dans les paragraphes précédents qu'en présence d'ultrasons, ce procédé conduisait aussi à la formation de TiO_2 de forme cristalline rutil en faibles quantités.

Cependant, les quelques essais expérimentaux que nous avons menés à fortes sursaturations semblent montrer que l'augmentation de la sursaturation favorise considérablement l'obtention de la phase rutil du dioxyde de titane, au détriment de la phase anatase. Pour ces essais, nous ne sommes pas parvenus à filtrer les solutions, ce qui laisse penser que les cristaux formés sont particulièrement petits. Cependant, nous avons pu récupérer le solide des essais SUS2808 et AUS0409 en centrifugeant fortement les solutions ($9000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant plus de deux heures).

La Figure 5-23 représente les diffractogrammes globaux que nous avons obtenus pour des essais de précipitation à sursaturation élevée ($S \approx 8000$), avec et sans ultrasons. L'identification des pics de diffraction à ceux des diffractogrammes de référence ne laisse aucun doute sur le fait qu'à forte sursaturation, les ultrasons donnent principalement lieu à du rutil, et non à de l'anatase.

Par ailleurs, l'existence d'une ligne de base croissante aux faibles angles de diffraction pour ces essais avec et sans ultrasons suggère la présence d'une phase amorphe au sein du solide. Cette présence n'étant pas spécifique à l'essai avec ultrasons, on peut supposer qu'elle résulte de la forte sursaturation de la solution, et des conditions de température relativement modérées pour ces essais, la température étant le facteur déterminant pour la structuration cristalline du solide précipité par l'hydrolyse. De ce fait, il est d'autant plus étonnant de former du rutil, plutôt que de l'anatase.

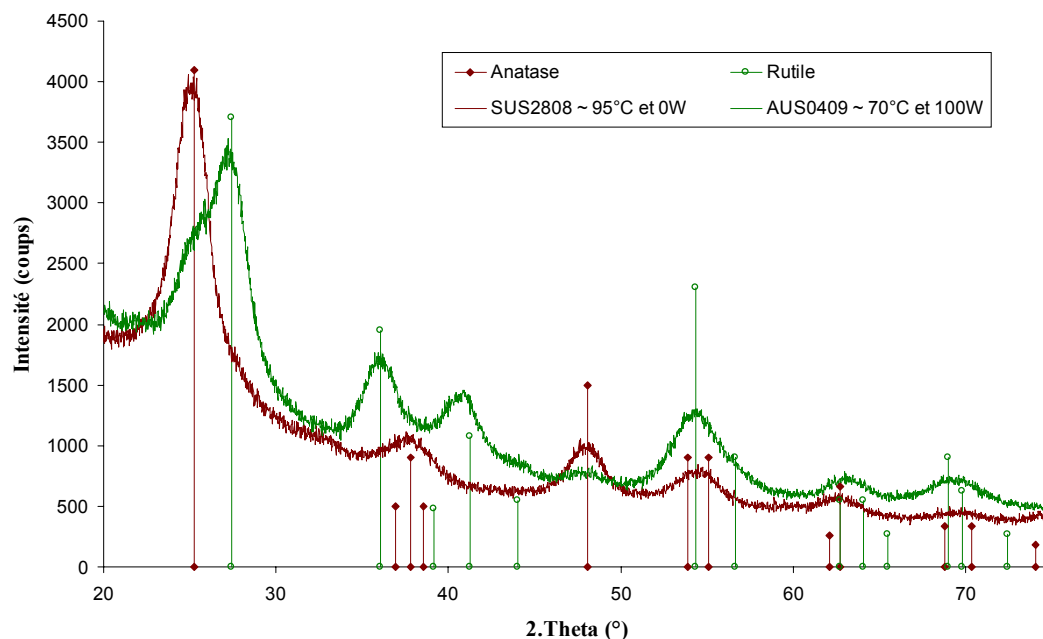


Figure 5-23 : Diffractogrammes obtenus pour nos essais expérimentaux, à sursaturation élevée.

La Figure 5-24 représente les diffractogrammes fournis par une acquisition plus fine et permettant une étude quantitative de la composition des mélanges de phases anatase et rutile produits lors de la précipitation avec ultrasons. Il apparaît que la quantité d'anatase doit être très faible, si l'on se réfère à l'intensité correspondant à la réflexion (101) de l'anatase.

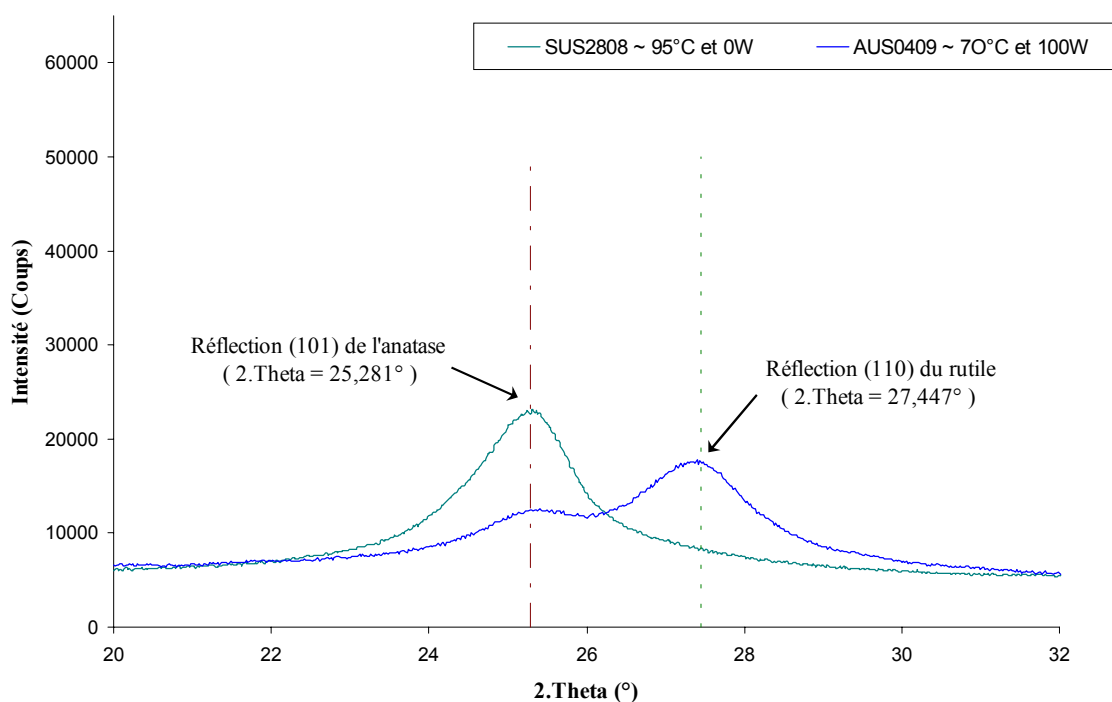


Figure 5-24 : Diffractogrammes obtenus pour nos essais expérimentaux, à sursaturations élevées ~ étude quantitative.

Le Tableau 5-12 synthétise les résultats de la détermination quantitative du rutile contenu dans les poudres produites par la thermo-hydrolyse de solutions de différentes sursaturations, avec ou sans ultrasons. À forte sursaturation, l'application des ultrasons conduit à la formation d'une quantité bien plus importante de rutile que ce que l'on avait obtenu à sursaturation modérée, puisqu'à présent on peut estimer à plus de 60% la proportion massique de rutile dans les mélanges. Ainsi, l'obtention de la structure rutile, au détriment de celle anatase classiquement produite lors du procédé sans ultrasons, nécessite d'une part l'application d'ultrasons, mais aussi une sursaturation initiale de la solution précipitante suffisamment élevée pour permettre la formation d'une quantité substantielle de rutile.

Dénomination	Température d'hydrolyse (°C)	Puissance Ultrasonore (Watt)	Sursaturation initiale estimée	Fraction massique de rutile (d'après les aires)	Fraction massique de rutile (d'après les amplitudes)	Taille des cristaux élémentaires (nm)
SUS2506	100	0	3454			16
SUS2808	95	0	8842			11
SUS2609	100	0	3673			17
SUS2809	100	0	3478			17
SUS0511	100	0	2506			16
AUS0409	70	100	8668	67,0%	59,0%	10
AUS1007	100	100	2775	1,9%	1,6%	17
AUS0811	100	100	2692	0,5%	0,9%	14

Tableau 5-12 : Étude quantitative des mélanges d'anatase et de rutile, et application de la loi de Scherrer.

Ainsi, pour une même puissance ultrasonore appliquée à la solution précipitante, il semblerait que la proportion de poudre de structure rutile augmente avec la sursaturation initiale de la solution. De plus, à forte sursaturation, avec ou sans ultrasons, les cristaux élémentaires formés sont plus petits.

Le pic issu de la réflexion (110) du rutile est bien plus large dans le cas du rutile produit par précipitation qu'il ne l'est pour les étalons effectués avec le rutile commercial (voir la Figure 5-1, page 268). On peut penser que cet élargissement du pic est dû à une moindre cristallinité du rutile produit, par rapport à celui commercial. Ce défaut de cristallinité que l'on peut soupçonner doit amoindrir considérablement l'intensité diffractée, ce qui explique l'écart des fractions massiques obtenus d'une part d'après les intensités et d'autre part d'après les aires.

5.6 Impact des ultrasons sur la formation du solide.

Nos essais expérimentaux ont révélé que l'insonification des solutions au cours de la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique donne lieu à :

- ♦ la diminution du temps d'induction ;
- ♦ l'accroissement de la nucléation ;
- ♦ la diminution de l'agglomération des nuclei ;
- ♦ la modification de la structure cristalline du solide précipité.

Les trois premiers effets des ultrasons ont très souvent été observés, tant au cours d'études antérieures menées au laboratoire, qu'à la lecture de la bibliographie. Par contre, l'obtention par insonification d'une phase cristalline différente de celle normalement favorisée par le procédé considéré est plus remarquable, et réclame que l'on s'y intéresse plus précisément.

Comme nous l'avons expliqué plus tôt, les processus régissant la précipitation de dioxyde de titane sont à rapprocher des phénomènes de polymérisation. Ainsi, les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la précipitation peuvent être décrits selon quatre réactions élémentaires :

- ♦ l'initiation d'un précurseur que l'on peut voir comme un monomère ;
- ♦ La propagation par olation ;
- ♦ L'évolution par oxolation ;
- ♦ La terminaison par agglomération.

Nous allons détailler ces différentes étapes en cherchant à voir comment les ultrasons peuvent venir modifier la précipitation du dioxyde de titane par hydrolyse thermique.

5.6.1 Production de radicaux libres au voisinage de la bulle de cavitation.

Dans des solutions aqueuses, les bulles de cavitation instables engendrent à chaque période acoustique la production de radicaux issus de la décomposition de l'eau $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ et $\text{O}^\bullet$.

Ces radicaux très réactifs, s'ils ont le temps de repasser en phase liquide, sont susceptibles de réagir avec les espèces en solution au voisinage de l'interface de la bulle. Ce mécanisme est connu sous le nom de sonochimie homogène et est largement décrit dans la littérature.

Il est donc raisonnable de penser que ces radicaux peuvent influencer sur les mécanismes de condensation décrits précédemment. Cette interprétation est confortée par le fait que ces réactions de condensation sont, tout au moins formellement, proche de certaines réactions de polymérisation, lesquelles sont connues pour être grandement accélérées par la cavitation. Price²⁰³ (1999) cite notamment des expériences de production de poly-organo-silanes à partir de monomères constitués par des dichloro-diorgano-silanes et note des rendements et des temps de réactions plus élevés sous ultrasons, ainsi qu'une plus faible dispersion dans les tailles de molécules obtenues.

Cette interprétation n'est bien sûr que qualitative, et il reste à imaginer le mécanisme détaillé par lequel les radicaux libres orientent la condensation.

5.6.2 *Influence de l'insonification sur la condensation.*

5.6.2.1 *Initiation d'un précurseur.*

La mise en solution aqueuse des ions titane conduit spontanément à la formation de la forme hydratée $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$. Du fait de la thermo-hydrolyse, ces ions vont former différents complexes hydroxylés, le plus complexé d'entre-eux étant bien évidemment $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. C'est ce complexe qui, parce qu'il est neutre, peut être vu comme le précurseur des réactions d'olation.

La Figure 5-1 illustre de manière globale la génération du précurseur à partir de l'ion métallique hydraté $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$.

Les ultrasons peuvent venir favoriser localement la formation de ce précurseur en augmentant par exemple la température au voisinage des bulles de cavitation. De même, la génération de radicaux libres $\text{OH}^\bullet$ par insonification peut favoriser la substitution des molécules d'eau de coordination de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ par des groupes hydroxyle, et former ainsi le précurseur.

Ceci étant, même si l'énergie ultrasonore peut permettre de produire des complexes $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ en plus grand nombre, de manière locale et pendant un bref instant, il faut que les mécanismes suivant cette formation du précurseur soient eux-aussi favorisés, pour que l'intégration de ces précurseurs au sein du solide vienne former un précipité de manière différente en présence des ultrasons.

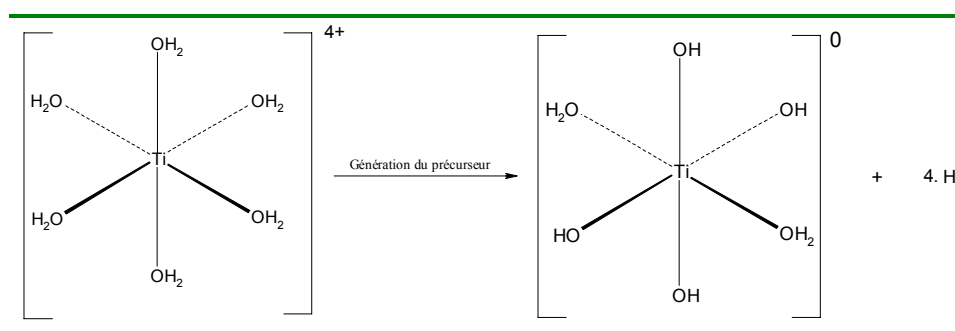


Figure 5-25 : Génération du précurseur à partir de l'ion métallique en solution aqueuse.

5.6.2.2 *Propagation par olation.*

Les monomères précurseurs peuvent venir s'assembler par le biais de ponts -ol, selon le mécanisme présenté à la Figure 5-26. Différents ponts -ol sont envisageables, et selon les ponts majoritairement formés une forme ou une autre de structure cristalline sera concevable. Quel que soit le pont -ol formé le principe est toujours le même : l'attaque nucléophile de OH sur le cation métallique permet l'élimination d'une molécule d'eau de la sphère de

coordination du précurseur. La cinétique de ce mécanisme dépend donc de la labilité de l'eau liée au cation. Cette cinétique sera inhibée :

- ♦ en milieu acide, où la protonation du ligand OH empêche l'attaque nucléophile ;
- ♦ en milieu basique, où il y a multiplication des groupements hydroxo autour du cation.

Ainsi, en milieu acide, la génération de radicaux $\text{OH}^\bullet$ par insonification pourrait venir freiner la protonation des ligands OH et permettre malgré tout le mécanisme d'olation.

L'olation, en tant que propagation d'une espèce solide est extrêmement rapide et sous contrôle diffusionnel, comme le précise Raskopf¹³ (1990). L'application d'un champ ultrasonore ayant un effet positif sur les transferts de matière, les mécanismes d'olation seront fortement favorisés lors de l'insonification de la solution précipitante.

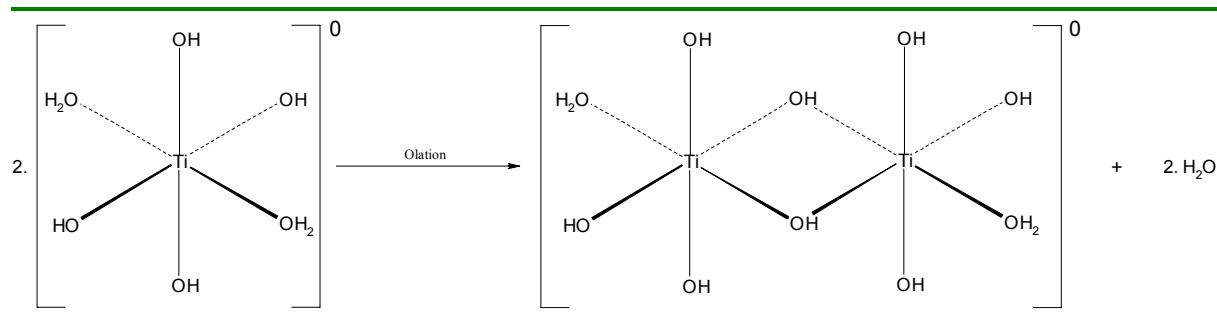


Figure 5-26 : Mécanisme d'olation.

5.6.2.3 Propagation par oxolation.

L'oxolation correspond à la formation de ponts $-\text{O}-$, comme l'illustre la Figure 5-27.

En fait, différents ponts oxo peuvent voir le jour, mais tous correspondent à trois étapes :

- ♦ l'attaque nucléophile du groupe OH sur le cation ;
- ♦ le transfert d'un proton vers le groupe OH adjacent ;
- ♦ l'élimination de la molécule d'eau ainsi formée.

Contrairement à l'olation, la condensation par oxolation est catalysée par un acide ou une base, comme le montre la Figure 5-28. La production massive de radicaux libres $\text{OH}^\bullet$ par l'application d'ultrasons peut peut-être favoriser ce mécanisme d'oxolation.

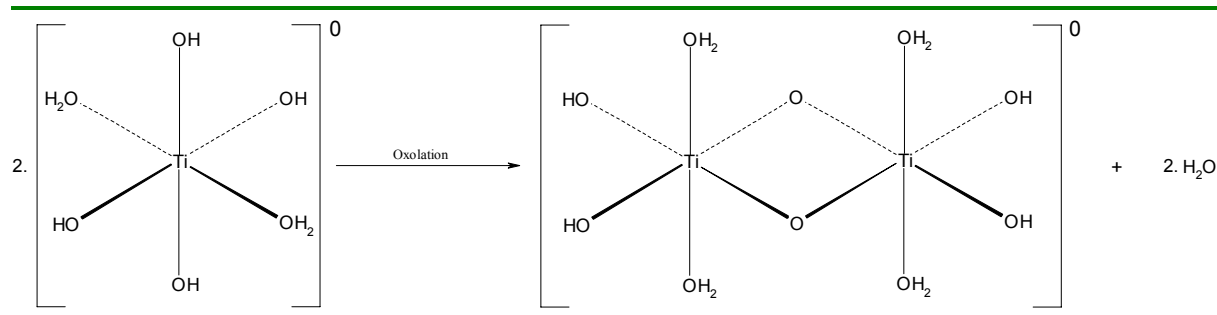


Figure 5-27 : Mécanisme d'oxolation.

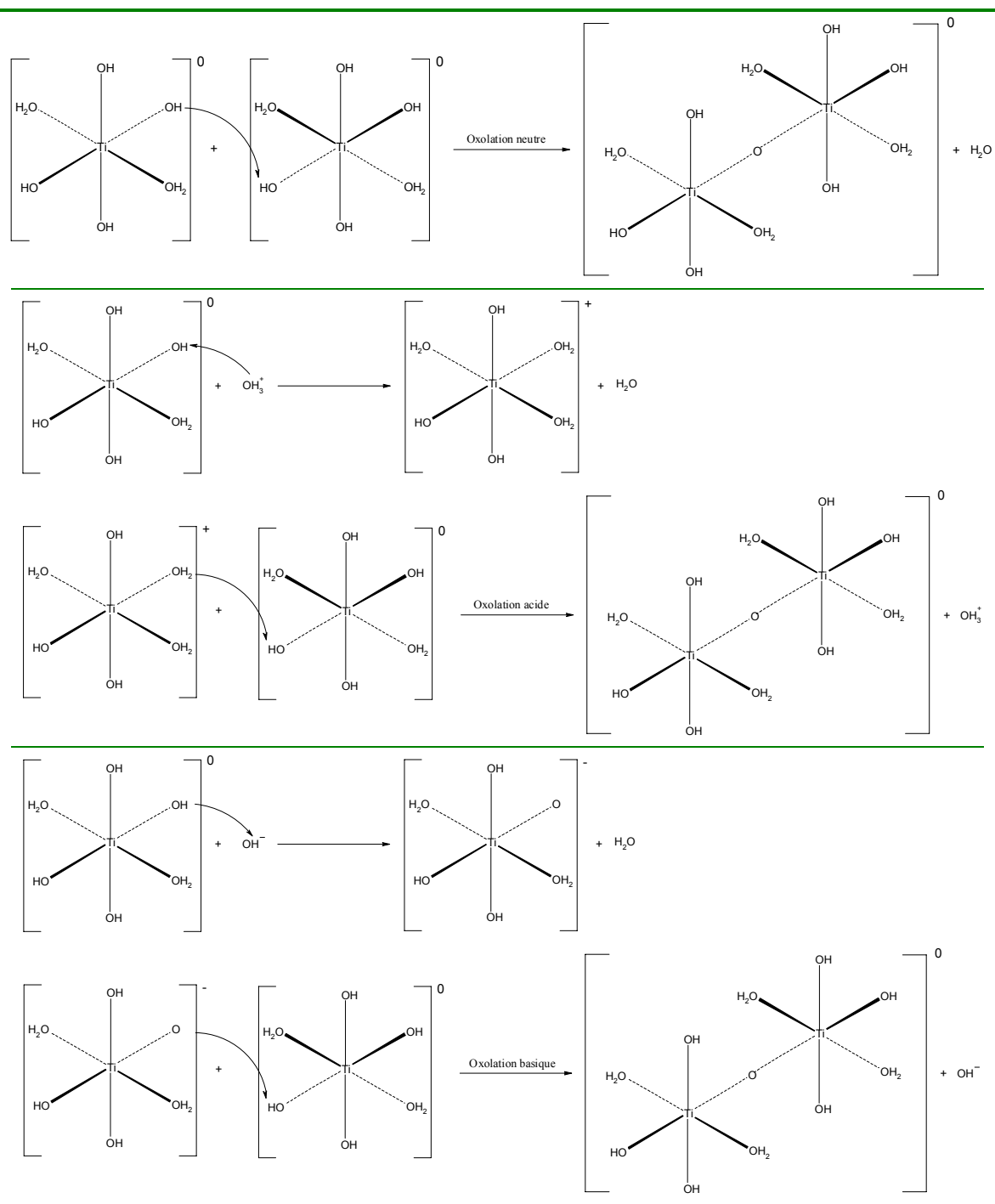


Figure 5-28 : Condensation par oxolation en milieu neutre, acide ou basique.

5.6.2.4 Terminaison par agrégation.

Les réactions d'agrégation entre des précurseurs conduisent à des particules primaires qui s'agrègent à leur tour, et peuvent s'agglomérer par la formation des ponts -ol ou oxo décrits précédemment. La base de ce processus est la collision de deux particules.

Les ultrasons, du fait du transfert de matière qu'ils génèrent, peuvent favoriser ces collisions et donc la formation des agrégats solides qui précipiteront. D'autre part, l'augmentation de la nucléation, augmente elle aussi la probabilité de rencontre des agrégats primaires.

5.6.2.5 Du précurseur au solide organisé.

Lors de la précipitation du dioxyde de titane, les précurseurs $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ s'organisent peu à peu en s'assemblant par les ponts issus des mécanismes d'olation et d'oxolation.

Ces mécanismes, nous l'avons vu précédemment, permettent d'éjecter les molécules d'eau de coordination hors de la structure, et s'il en reste, cela ne peut être qu'en surface du solide formé, comme en témoigne la Figure 5-29.

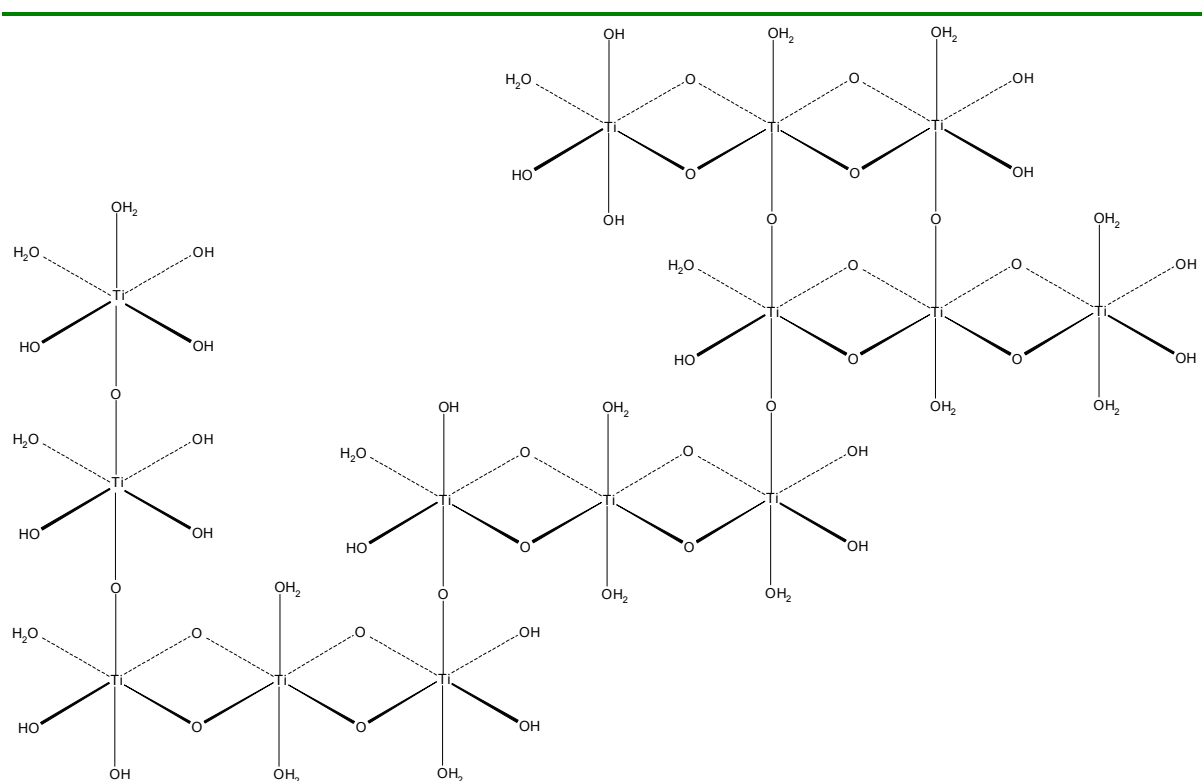


Figure 5-29 : Formation du solide à partir du précurseur.

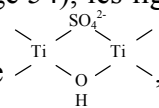
Comme nous l'avons remarqué, l'insonification de la solution précipitante peut venir favoriser ou défavoriser la formation des précurseurs, mais aussi les mécanismes d'olation et

d'oxolation qui régissent l'organisation de ces précurseurs et la formation du nucleus solide qui en découle.

Il est aussi envisageable que les effets mécaniques des ultrasons, accroissant les phénomènes de transfert de la matière et favorisant les collisions inter nuclei au sein de la solution, vont venir, dans une certaine mesure, influencer sur les agrégations de nuclei conduisant à la phase solide précipitante.

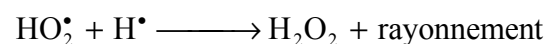
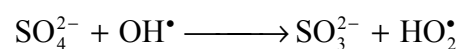
Nos essais expérimentaux ont révélé qu'en présence d'ultrasons, le procédé sulfate conduit à un mélange des deux phases cristallines anatase et rutile, la forme rutile devient même majoritaire pour des solutions à forte sursaturation initiale. Pourtant ce procédé de précipitation du dioxyde de titane est réputé pour permettre l'obtention de la phase anatase uniquement. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 2, décrivant les procédés de thermo-hydrolyse et les solutions de sulfate de titanyte, la présence d'ions sulfate est souvent considérée comme étant à l'origine de cette formation préférentielle de la phase anatase du TiO₂.

Selon Santacesaria et al.²⁴ (1986) (voir à la page 54), les ligands d'acide polybasique, tels que

SO₄²⁻, forment des ponts assez stables de type , qui peuvent favoriser le maintien d'une orientation moléculaire définie, durant la formation du précipité.

On peut alors supposer que la création d'une population importante de radicaux libres OH•, du fait de l'insonification, vienne inhiber partiellement, voire totalement, la constitution de ces ponts sulfate, et par conséquent l'élaboration préférentielle d'anatase, au profit de la structure cristalline rutile. En effet, ces radicaux OH• sont non seulement présents en grand nombre, mais il sont surtout peu stables en solution et tendent naturellement à s'associer pour former des complexes plus stables. Ils sont alors susceptibles de stimuler les mécanismes d'olation et d'oxolation et conduire à des ponts -ol ou oxo, au détriment des ponts sulfate.

Notons par ailleurs que Verrall et Sehgal²⁰⁴ (1988) ont montré par une étude spectrométrique sur la sonoluminescence que les oxyanions (nitrates ou sulfates) consomment préférentiellement les radicaux hydroxyles OH• pour former des radicaux hydroperoxydes, HO₂•. Ils proposent à titre indicatif le schéma suivant, en notant clairement que le mécanisme détaillé inclut vraisemblablement plus d'étapes :



Dans le même sens, notons enfin que Margulis²⁰⁵ (1979) a observé la production de NO₂ lors de l'insonification de solutions de nitrates. Quoiqu'il en soit, il est donc permis de penser que les ions hydroxyles consomment préférentiellement les ions sulfate (et formeraient éventuellement des oxydes de soufre). Si c'était le cas, cela signifierait que les sulfates seraient moins disponibles pour orienter la condensation sous la forme anatase, et justifierait l'obtention de rutile lorsque la précipitation est effectuée sous ultrasons.

5.6.2.6 *Quelles études complémentaires peut-on envisager ?*

Les paragraphes précédents montrent que la production de radicaux libres $\text{OH}^\bullet$ doit très certainement influencer sur les mécanismes d'olation et d'oxolation conduisant à la condensation des monomères précurseurs. Par ailleurs, l'augmentation des transferts de matière et du nombre de nuclei formés qu'implique l'insonification des solutions précipitantes vient aussi modifier les cinétiques de formation par pontage des agrégats primaires et des agglomérats.

Cela étant, le lien entre l'application d'un champ ultrasonore et la modification de la structure cristalline des particules produites au cours de la précipitation est plus difficile à cerner. Des essais peuvent être envisagés pour permettent de distinguer la probabilité de différents effets des ultrasons.

Tout d'abord, comme nous l'avons déjà suggéré, nous pourrions former du dioxyde de titane de structure anatase par précipitation sans ultrasons, récupérer le solide par filtration, le sécher, et le remettre en solution saturée sous ultrasons.

Si au bout d'une heure d'insonification on n'observe pas de rutil, on pourra conclure que les ultrasons ne modifient pas la forme cristalline des particules précipités, mais interviennent en amont, avant l'apparition de la phase solide organisée.

Ensuite, pour étudier le changement de phase proprement dit, nous pourrions précipiter à froid du dioxyde de titane pour former l'amorphe et voir si l'application d'un champ ultrasonore induit une structuration du solide et produit le rutil. Si c'est le cas, nous pourrions en déduire que les ultrasons permettent une structuration de l'amorphe par des effets de pression ou de température.

Nous pourrions alors compléter cet essai par la mise sous pression du dioxyde de titane amorphe à l'aide d'une presse hydraulique, pour voir si l'application d'une pression, telle que celle issue de la cavitation par insonification, peut être responsable d'un changement de structure cristalline.

Faute de temps, ces essais complémentaires n'ont pas pu être menés dans le cadre de l'étude présentée ici, mais ils sont envisagés afin d'approfondir notre compréhension de l'influence des ultrasons sur le procédé de précipitation par hydrolyse thermique.

5.6.3 Pyrolyse du titane dans la bulle de cavitation.

De prime abord, il peut paraître peu vraisemblable que l'ion titane réagisse en phase gazeuse à l'intérieur de la bulle de cavitation. Cependant il est désormais admis que lors de l'implosion des bulles, des gouttelettes de liquide peuvent être atomisées à l'intérieur de la bulle via une instabilité de surface. Il faut donc imaginer que toutes les espèces en solution, y compris les ions titane complexés, puissent être pyrolysées à l'intérieur de la bulle de cavitation à la fin de l'implosion.

Par exemple, il a été noté par de nombreux auteurs (voir Lepoint-Mullie et al.²⁰⁶ (2001)) que lors de l'insonification de solutions de NaCl , l'observation du spectre de sonoluminescence met en évidence une raie caractéristique de la présence de sodium dans la bulle de cavitation.

Là encore, il est difficile d'imaginer le résultat d'un tel événement, mais il n'est pas absurde de penser que le titane subirait une forte oxydation. Il serait possible de conforter cette hypothèse en faisant subir une brusque pyrolyse à une solution de sulfate de titanyle dans un four à montée en température rapide.

Par ailleurs, nous pourrions effectuer un dégazage, plus ou moins important, de la solution de sulfate de titanyle avant de l'insonifier au cours de l'hydrolyse thermique. Si le taux de rutile précipité est fonction du dégazage, cela confirmera que la réaction à l'origine de la formation de cette phase cristalline a lieu au sein des bulles de cavitation.

Dans le cas où la pyrolyse des espèces titane a effectivement lieu dans les bulles de cavitation, et conduit in fine à la formation du dioxyde de titane par oxydation, cela revient globalement à ce qui se passe lors du procédé chlorure présenté au paragraphe 2.2.2 (page 48) où l'oxydation en phase gazeuse du tétrachlorure de titane permet l'obtention préférentielle de rutile.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude bibliographique a permis de préciser le mode d'obtention du dioxyde de titane par hydrolyse thermique d'une solution de sulfate de titanyle. Lors de ce procédé de précipitation, la formation préférentielle de la phase cristalline anatase semble être due à la présence des ions sulfate en solution qui, par pontage, favorise une organisation privilégiée des condensats.

Par ailleurs, la formation des complexes de titane avec des groupes hydroxyle et des groupes sulfate demandait une clarification. C'est pourquoi nous avons mené une étude par spectroscopie Raman des solutions aqueuses de sulfate de titanyle. Cette dernière a mis en évidence l'existence de mono et de bi-complexes de titane avec les ions sulfate, et permis de quantifier leur concentration apparente à 25, 50 et 75°C.

Nous avons aussi mené une démarche rigoureuse visant la représentation par une équation d'état des grandeurs thermodynamiques du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$. Après la constitution d'une base de données expérimentales variées et issues de la littérature, que nos mesures spectroscopiques viennent compléter, nous avons montré la difficulté spécifique rencontrée lors de la représentation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Cette spécificité des solutions contenant des ions sulfate nous semble résulter de l'effet particulier qu'ont ces ions sur la structure du solvant. De plus, la formation de paires d'ions ajoute un niveau supplémentaire de difficulté à la représentation des solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Nous avons ensuite proposé différentes pistes d'investigation afin de dépasser ces difficultés et aboutir à la représentation du système global $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4$. La formation de complexes, peu caractérisés tant qualitativement que quantitativement, rend sous-déterminée la description du système comportant du titane.

L'emploi des données spécifiques, que nous avons obtenues par spectroscopie Raman, au sein d'un modèle à caractère prédictif tel que le nôtre s'impose alors.

Cependant, la difficulté de mise en œuvre de notre modélisation du système $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ témoigne de la nécessité de prendre plus encore en compte les interactions spécifiques que génère la présence d'oxyanions, tels que SO_4^{2-} , que ce soit celles agissant sur la structure même du solvant, ou celles à l'origine de la formation de paires d'ions. L'extension de la représentation au système comportant du titane ne pourra se faire qu'après cet affinage descriptif consistant, par exemple, en une dépendance en concentration des paramètres d'interaction du modèle.

Nos essais expérimentaux de précipitation du dioxyde de titane par thermo-hydrolyse ont mis en évidence l'impact des ultrasons sur l'apparition de la phase solide. L'insonification des solutions précipitantes diminue les temps d'induction et conduit à la formation de dioxyde de titane de structure cristalline rutile, au lieu de celle anatase classiquement formée par ce procédé. Les ultrasons favorisent par ailleurs la nucléation et influent négativement sur les phénomènes d'agglomération.

Nous avons enfin proposé plusieurs mécanismes pouvant expliquer l'impact de l'application d'ultrasons lors de la condensation de la phase solide. Des expérimentations complémentaires ont été envisagées afin de préciser le mode d'action des ultrasons.

Le fait de pouvoir contrôler le phénomène de nucléation des particules par insonification permettrait de pouvoir éviter l'introduction de germes, et d'obtenir des tailles de particules plus faibles en fin de précipitation. Le déclenchement de la nucléation par les ultrasons peut

Conclusion générale.

donc permettre l'amélioration du contrôle des distributions granulométriques des particules, ce qui représente en soi un enjeu industriel.

Des essais complémentaires pourraient être menés à partir de solutions de sursaturations fortement élevées, pour engendrer, par insonification, une population importante de germes de structure cristalline rutile ; ceux-ci pourraient servir dans un second temps à ensemercer un réacteur industriel pour orienter la précipitation du dioxyde de titane.

Ainsi, au niveau industriel, on pourrait imaginer qu'une seule et unique voie de production de TiO_2 soit employée pour produire, d'une part la structure anatase par le procédé classique, et d'autre part la structure rutile par une pré-étape de génération de germes rutile par insonification en amont du procédé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ **Mersmann A.**, *Crystallization Technology Handbook*. (1994).
- ² **Boistelle R.**, *Concepts de la cristallisation en solution*. Dans **Crosnier J. et al.**, *Actualités Néphrologiques*, éditions Flammarion, Médecine Sciences, 159-202 (1985).
- ³ **Myerson A. S. and Lo P. Y.**, *Diffusion and cluster formation in supersaturated solution*. J. Cryst. Growth, 99, 1048-1052 (1990).
- ⁴ **Cournil M. and Gohar P.**, *Thermodynamic Model of Supersaturated Liquid Solutions: Application to the Homogeneous Nucleation of Potassium Sulfate*. Journal of Colloid and Interface Science, 132 (1), 188-199 (1989).
- ⁵ **Söhnel O. and Garside J.**, *Precipitation. Basic Principles and Industrial Applications*. Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford (1992).
- ⁶ **Strickland-Constable R. F.**, *The Breeding of crystal nuclei - A review of the subject*. A. I. Ch. E. Symposium Series, 121 (68), 1-7 (1972).
- ⁷ **Cise M. D. and Randolph A. D.**, *Secondary Nucleation of potassium sulfate in a continuous-flow, seeded crystallizer*. A. I. Ch. E. Symposium Series, 121 (68), 42-56 (1972).
- ⁸ **Mullin J. W. and Leci C. L.**, *Desupersaturation of seeded citric acid solutions in a stirred vessel*. A. I. Ch. E. Symposium Series, 121 (68), 8-20 (1972).
- ⁹ **Söhnel O. and Mullin J. W.**, *Interpretation of crystallisation induction periods*. Journal of Colloid and Interface Science, 123, 43-50 (1988).
- ¹⁰ **Liu C. Y., Tsuei H. S. and Youngquist G. R.**, *Crystal Growth from Solution*. Chemical Engineering Progress Symposium Series, 110 (67), 43-52 (1972).
- ¹¹ **Randolph A. D.**, *Comments on Recent Advances in the analysis of crystallization process*. Chemical Engineering Progress Symposium Series, 110 (67), 1-5 (1972).
- ¹² **ECN**, *Titanium dioxide*. European Chemical News, 72 (1917), 19 (2000).
- ¹³ **Raskopf G.**, *Réacteurs de précipitation pour l'obtention de poudres fines et homodisperses*. Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1990.
- ¹⁴ **Reck E. and Richards M.**, *Titanium Dioxide - Manufacture, Environment and Life Cycle Analysis: The Tioxide Experience*. Surface Coatings International, 12, 568-572 (1997).
- ¹⁵ **Nair P. S.**, *Titanium dioxide scenario : A review*. Paintindia, 50 (9), 103-104 (2000).
- ¹⁶ **Sanchez C. and Ribot F.**, *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*. New J. Chem., 18 (10), 1007-1047 (1994).
- ¹⁷ **Weiser H. B. and Milligan W. O.**, *X-Ray Studies on the Hydrous Oxides. IV Titanium Dioxide*. Journal of Physical Chemistry, 38, 513-519 (1934).
- ¹⁸ **Sullivan W. F. and Cole S. S.**, *Thermal Chemistry of Colloidal Titanium Dioxide*. Journal of The American Ceramic Society, 42 (3), 127-133 (1959).
- ¹⁹ **Jere G. V. and Patel C. C.**, *Thermal and Infrared Studies on Titanyl Hydroxide*. J. Sci. Industr. Res., 20B, 292-293 (1961).
- ²⁰ **Dolmatov Y. D. and Sheinkman A. I.**, *Investigation of the Structure of Titanium (IV) Hydroxide in Relation to the Conditions of its Formation*. Journal of Applied Chemistry of the USSR, 43, 257-259 (1970).

- ²¹ **Bekkerman L. I., Dobrovol'skii I. P. and Ivakin A. A.,** *Effect of the Composition of Titanium (IV) Solutions and Conditions of Precipitation on the Structure of the Solid Phase.* Russian Journal of Inorganic Chemistry, 21 (2), 223-226 (1976).
- ²² **Matijević E., Budnik M. and Meites L.,** *Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution.* Journal of Colloid and Interface Science, 61 (2), 302-311 (1977).
- ²³ **Wright A. F., Mukherjee S. P. and Epperson J. E.,** *Nature of the 30 Å Texture in Polymeric TiO₂ Gel.* Journal de Physique, Colloque C8, 12 (46), 521-525 (1985).
- ²⁴ **Santacesaria E., Tonello M., Storti G., Pace R. C. and Carrà S.,** *Kinetics of Titanium Dioxide Precipitation by Thermal Hydrolysis.* Journal of Colloid and Interface Science, 111 (1), 44-53 (1986).
- ²⁵ **Thoma S. G., Çiftçioglu M. and Smith D. M.,** *Determination of agglomerate strength distributions Part1. Calibration via ultrasonic forces. Part 2. Application to model agglomerates. Part 3. Application to titania processing.* Powder Technology, 68, 53-78 (1991).
- ²⁶ **Ragai J.,** *Ageing Studies on Some Titania Gels.* J. Chem. Tech. Biotechnol., 35A, 263-269 (1985).
- ²⁷ **Chen Q., Qian Y., Chen Z., Zhou G. and Zhang Y.,** *Preparation of TiO₂ powders with different morphologies by an oxidation-hydrothermal combination method.* Materials Letters, 22 (1), 77-80 (1995).
- ²⁸ **Blanchard J., In M., Schaudel B. and Sanchez C.,** *Hydrolysis and Condensation Reactions of Transition Metal Alkoxides: Calorimetric Study and Evaluation of the Extent of Reaction.* Eur. J. Inorg. Chem., 8, 1115-1127 (1998).
- ²⁹ **Zenkovets G. A., Tsybulya S. V., Burgina E. B. and Kryukova G. N.,** *SO₄²⁻/TiO₂ (Anatase): Some Peculiarities of the Structure Formation during Thermal Treatment.* Kinetics and Catalysis, 40 (4), 562-566 (1999).
- ³⁰ **Urakaev F. Kh., Bazarov L. Sh., Meshcheryakov I. N., Feklistov V. V., Drebuschak T. N., Savintsev Yu. P., Gordeeva V. I. and Shevchenko V. S.,** *Kinetics of Homogeneous Nucleation of Monodispersed Spherical Sulfur and Anatase Particles in Water-Acid Systems.* Colloid Journal, 61 (5), 647-654 (1999).
- ³¹ **Jalava J.-P., Hiltunen E., Kähkönen H., Erkkilä H., Härmä H. and Taavitsainen V.-M.,** *Structural Investigation of Hydrous Titanium Dioxide Precipitates and Their Formation by Small-Angle X-ray Scattering.* Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2), 349-361 (2000).
- ³² **Vicsek T.,** *Fractal Growth Phenomena.* World Scientific: Singapore, 239-240 (1989).
- ³³ **Mayo M. J. and Çiftçioglu M.,** *Issues in the Processing of bulk nanocrystalline ceramics for structural applications.* Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 206, 545-550 (1991).
- ³⁴ **Wu X., Wang D. and Yang S.,** *Preparation and Characterization of Stearate-Capped Titanium Dioxide Nanoparticles.* Journal of Colloid and Interface Science, 222, 37-40 (2000).
- ³⁵ **Wang C.-C. and Ying J. Y.,** *Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals.* Chem. Mater., 11, 3113-3120 (1999).
- ³⁶ **Barringer E. A. and Bowen H. K.,** *High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability.* Langmuir, 1, 420-428 (1985).
- ³⁷ **Möckel H., Giersig M. and Willig F.,** *Formation of uniform size anatase nanocrystals from bis(ammonium lactato)titanium dihydroxide by thermohydrolysis.* J. Mater. Chem., 9, 3051-3056 (1999).
- ³⁸ **Press W. H.,** *Numerical Recipes, Second edition.* Cambridge University Press (1992).

- ³⁹ **Baes C. F. and Mesmer R. E.**, *The Hydrolysis of Cations*. Second Edition, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1986).
- ⁴⁰ **Jolivet J.-P., Henry M. et Livage J.**, *De la solution à l'oxyde ; Condensation des cations en solution aqueuse ; Chimie de surface des oxydes*. Savoirs Actuels, InterEditions/CNRS Editions (1994).
- ⁴¹ **Cotton F. A. and Wilkinson G.**, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*. Second Revised and Augmented Edition, Interscience Publishers (1976).
- ⁴² **Delafose D.**, *Extraction du complexe $Ti(SCN)_4$ par la méthyl-isobutylcétone. Nature des ions titaniques en solution acide*. C. R. Acad. Sci. Paris, 240, 1991-1993 (1955).
- ⁴³ **Liberti A., Chiantella V. and Corigliano F.**, *Mononuclear Hydrolysis of Titanium (IV) from Partition Equilibria*. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 415-427 (1963).
- ⁴⁴ **Nabivanets B. I. and Lukachina V. V.**, Ukrain. Khim. Zhur., 30, 1123 (1964).
- ⁴⁵ **Lobanov F. I., Savostina V. M., Serzhenko L. V., and Peshkova V. M.**, *Distribution Study of Complex Formation by Titanium (IV) with Thenoyltrifluoroacetate and Hydroxide Ions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 14 (4), 562-565 (1969).
- ⁴⁶ **Nazarenko V. A., Antonovich V. P. and Nevskaya E. M.**, *Spectrophotometric Determination of the Constants for the Mononuclear Hydrolysis of Titanium (IV) Ions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 16 (4), 530-533 (1971).
- ⁴⁷ **Latimer W. M.**, *Oxidation Potentials*. Prentice-Hall, New York (1953).
- ⁴⁸ **Wilson C. L. and Wilson D. W.**, *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier Amsterdam (1961).
- ⁴⁹ **de Rhoden C.**, *Caractère simultanément ionique et colloïdal des solutions de sulfate de titane*. Chimie et Industrie, 83 (3), 385-400 (1960).
- ⁵⁰ **Beukenkamp J. and Herrington K. D.**, *Ion-Exchange Investigation of the Nature of Titanium (IV) in Sulfuric Acid and Perchloric Acid*. Journal of the American Chemical Society, 82, 3025-3031 (1960).
- ⁵¹ **Young T. F.**, Record Chem. Progress, 12, 81 (1951).
- ⁵² **Dolmatov Yu. D.**, *State of Titanium (IV) and its Changes during Thermal Hydrolysis in Sulfuric Acid Solutions*. Journal of Applied Chemistry of the URSS, 42 (8), 1725-1732 (1969).
- ⁵³ **Nabivanets B. I.**, *Electromigration of Titanium (IV) Ions in Nitric, Hydrochloric, and Sulphuric Acids*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 7 (2), 210-212 (1962).
- ⁵⁴ **Nabivanets B. I.**, *Determination of the Composition and Stability of Sulphato-Complexes of the Titanyl Ion by Ion-Exchange Chromatography*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 7 (3), 352-354 (1962).
- ⁵⁵ **Babko A. K., Mazurenko E. A. and Nabivanets B. I.**, *The Sulphato-complexes of Titanium (IV) in Solution*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 14 (8), 1091-1093 (1969).
- ⁵⁶ **Tur'yan Ya. I. and Maluka L. M.**, *Spectrophotometric Investigation of the Compositions and Stability Constants of Ti (IV) Sulfate Complexes*. Journal of General Chemistry of the URSS, 51 (3), 531-535 (1981).
- ⁵⁷ **Pitzer K. S., Roy R. N. and Silvester L. F.**, Journal of the American Chemical Society, 99, 4930 (1977).
- ⁵⁸ **Lundin A. B., Luzgina T. V. and Kalinichenko I. I.**, *The States of Titanium (IV) in Concentrated Sulphuric Acid Solutions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 31 (1), 44-47 (1986).
- ⁵⁹ **Godneva M. M., Motov D. L. and Okhrimenko R. F.**, *The Determination of the Forms of Titanium (IV) in Sulphate Solutions by Adding Halides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 32 (8), 1091-1093 (1987).

- ⁶⁰ **Raskopf G. and Gaunand A.,** *Kinetics of Titanium Dioxide Precipitation from Titanyl Sulphate Solutions by Thermal Hydrolysis*. 2nd European Congress of Chemical Engineering (ECCE2), Montpellier (France), October 5-7 (1999).
- ⁶¹ **Placzek G.,** *The Rayleigh and Raman Scattering*. Erich Marx : Leipzig, 209 (1934).
- ⁶² **Hendra P., Jones C. and Warnes G.,** *Fourier Transform Raman Spectroscopy – Instrumentation and Chemical Applications*, Ellis Horwood (1991).
- ⁶³ **Walder F. T. and Smith M. J.,** *Quantitative Aspects of Near-Infrared Fourier Transform Raman Spectroscopy*. *Spectrochimica Acta*, 47A 9/10, 1201 (1991).
- ⁶⁴ **Passarello J.-P.,** *Étude Thermodynamique des systèmes $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$ et $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$; Optimisation d'un Procédé de Synthèse des oléums nitriques et mise au point d'une nouvelle Méthode de Préparation de l'agent nitrant N_2O_5* . Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (1996).
- ⁶⁵ **Schrader B., Hoffmann A. and Keller S.,** *Spectrochimica Acta*, 47A, 1135 (1991).
- ⁶⁶ **Turner D. J.,** *Raman Spectral Study of Bisulphate Ion Hydration*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 68, 643-648 (1972).
- ⁶⁷ **Turner D. J.,** *Dissociation of the Bisulphate Ion at Moderate Concentrations*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 70, 1346-1356 (1974).
- ⁶⁸ **Harned H. S. and Owen B. B.,** *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold, New York, 2nd edn., 453 (1955).
- ⁶⁹ **Dawson B. S. W., Irish D. E. and Toogood G. E.,** *Vibrational Spectral Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. 8. A Raman Spectral Study of Ammonium Hydrogen Sulfate Solutions and the $\text{HSO}_4^-\text{-SO}_4^{2-}$ Equilibrium*. *J. Phys. Chem.*, 90 (2), 334-341 (1986).
- ⁷⁰ **Rull F. and Sobrón F.,** *Band Profile Analysis of the Raman Spectra of Sulphate Ions in Aqueous Solutions*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 25, 693-698 (1994).
- ⁷¹ **Rull F., Sobrón F. and Nielsen O. F.,** *Dependence on Concentration and Temperature of the Dynamics of SO_4^{2-} in Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 Aqueous Solutions Studied by Raman Spectroscopy*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26, 663-668 (1995).
- ⁷² **Hayes A. C., Krums P. and Adams W. A.,** *J. Solut. Chem.*, 13, 61 (1984).
- ⁷³ **Young T. F., Maranville L. F. and Smith H. M.,** *The Structure of Electrolytic Solutions*. Ed. Hamer W.J., John Wiley and Son, Inc., New York, Chap. 4, 48-63 (1959).
- ⁷⁴ **Young T. F. and Blatz L. A.,** *The variation of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation*. *Chem. Rev.*, 44, 93-115 (1949).
- ⁷⁵ **Hood G. C. and Reilly C. A.,** *Ionization of Strong Electrolytes. V. Proton Magnetic Resonance in Sulfuric Acid*. *J. Chem. Phys.*, 27 (5), 1126-1128 (1957).
- ⁷⁶ **Irish D. E. and Chen H.,** *Equilibria and Proton Transfer in Bisulfate-Sulfate System*. *J. Phys. Chem.*, 74 (21), 3796-3801 (1970).
- ⁷⁷ **Chen H. and Irish D. E.,** *A Raman Spectral Study of Bisulfate-Sulfate Systems. II. Constitution, Equilibria, and Ultrafast Proton Transfer in Sulfuric Acid*. *J. Phys. Chem.*, 75 (17), 2672-2681 (1971).

- ⁷⁸ **Zarakhani N. G., Librovich N. B. and Vinnik M. I.,** *Homogeneous Catalytically Active Solutions. VII. The Equilibrium Composition of the Sulphuric Acid-Water System.* Russian Journal of Physical Chemistry, 45 (7), 981-983 (1971).
- ⁷⁹ **Zarakhani N. G.,** *Homogeneous Catalytically Active Solutions. XI. Raman Spectra of Aqueous Sulphuric Acid at 15, 35, and 45°C.* Russian Journal of Physical Chemistry, 52 (8), 1129-1130 (1978).
- ⁸⁰ **Zarakhani N. G., Markin V. S. and Zaikov G. E.,** *Homogeneous Catalytically Active Solutions. XII. Equilibrium Composition of the Sulphuric Acid-Water at 15°C.* Russian Journal of Physical Chemistry, 53 (9), 1304-1306 (1979).
- ⁸¹ **Zarakhani N. G., Markin V. S. and Zaikov G. E.,** *Homogeneous Catalytically Active Solutions. XIII. Equilibrium Composition of the Sulphuric Acid-Water at 35°C.* Russian Journal of Physical Chemistry, 53 (9), 1306-1308 (1979).
- ⁸² **Young T. F. and Walrafen G. E.,** *Raman Spectra of Concentrated Aqueous Solutions of Sulphuric Acid.* Trans. Faraday Soc., 57, 34-39 (1961).
- ⁸³ **Cox R. A., Haldna Ü. L., Idler K. L. and Yates K.,** *Resolution of Raman spectra of aqueous sulfuric acid mixtures using principal factor analysis.* Can. J. Chem., 59, 2591-2598 (1981).
- ⁸⁴ **Malinowski E. R., Cox R. A. and Haldna Ü. L.,** *Factor Analysis for Isolation of the Raman Spectra of Aqueous Sulfuric Acid Components.* Anal. Chem., 56 (4), 778-781 (1984).
- ⁸⁵ **Haldna Ü., Cox R. A., Juga R. and Rajavee E.,** *Estimation of Ions Concentration in Aqueous Sulfuric Acid Mixtures by Resolution of Raman Spectra.* EESTI NSV Tead. Akad. Toim. Keemia, 36 (4), 261-275 (1987).
- ⁸⁶ **Librovich N. B. and Maierov V. D.,** *Ionic-Molecular Composition of Aqueous Sulfuric Acid Solutions at 25°.* Institute of Chem. Phys., Academy of Sciences of the USSR, 3, 621-623 (1977).
- ⁸⁷ **Walrafen G. E., Yang W.-H., Chu Y. C. and Hokmabadi M. S.,** *Structures of Concentrated Sulfuric Acid Determined from Density, Conductivity, Viscosity, and Raman Spectroscopic Data.* J. of Sol. Chem., 29 (10), 905-936 (2000).
- ⁸⁸ **Max J.-J., Ménichelli C. and Chapados C.,** *Infrared Titration of Aqueous Sulfuric Acid.* J. Phys. Chem.A, 104 (12), 2845-2858 (2000).
- ⁸⁹ **Ménichelli C., Max J.-J. et Chapados C.,** *Coefficient d'activité de l'acide sulfurique déterminé par titrage infrarouge.* Can. J. Chem., 78 (8), 1128-1142 (2000).
- ⁹⁰ **Debye P. and Hückel E.,** *Phys. Zeitschrift*, 24, 185 (1923).
- ⁹¹ **Robinson R. A. and Stokes R. H.,** *Electrolyte Solutions.* Butterworth, London, 2nd Edition, 5th Impression (1970).
- ⁹² **Maurer G.,** *Electrolyte Solutions.* Fluid Phase Equilibria, 13, 269-296 (1983).
- ⁹³ **Zemaitis J. F., Clark D. M., Rafal M. and Scrivner N. C.,** *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics.* A. I. Ch. E., New York (1971).
- ⁹⁴ **Waisman E. and Lebowitz J. L.,** *Mean Spherical Model Integral Equations for Charged Hard Sphere.* J. Chem. Phys., 3086, 3093 (1972).
- ⁹⁵ **Blum L.,** *Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes. I. Method of Solution.* Molecular Physics, 30 (5), 1529 (1975).
- ⁹⁶ **Triolo R., Grigera J. R. and Blum L.,** *Simple Electrolytes in the Mean Spherical Approximation.* J. Phys. Chem., 80 (17), 1858-1861 (1976).

- ⁹⁷ **Planche H. and Renon H.**, *Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Non Primitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances*. J. Phys. Chem., 85 (25), 3924-3929 (1981).
- ⁹⁸ **Ball F.-X., Planche H., Fürst W. and Renon H.**, *Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model*. A. I. Ch. E. J., 31 (8), 1233-1240 (1985).
- ⁹⁹ **Ball F. X., Fürst W. and Renon H.**, *An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1973)*. A. I. Ch. E. J., 31 (3), 392-399 (1985).
- ¹⁰⁰ **Guggenheim E. A. and Turgeon J. C.**, *Specific Interactions of Ions*. Trans. Faraday Soc., 51, 747 (1955).
- ¹⁰¹ **Bromley, L. A.**, *Approximate Individual Ion Values of B in Extended Debye-Hückel Theory for Uni-Univalent Aqueous Solutions at 298,15K*. J. Chem. Thermo., 4, 669 (1972).
- ¹⁰² **Pitzer K. S.**, *Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations*. J. Phys. Chem., 2, 268 (1973).
- ¹⁰³ **Pitzer K. S. and Mayorga G.**, *Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent*. J. Phys. Chem., 3, 539 (1974).
- ¹⁰⁴ **Pitzer K. S. and Kim J. J.**, *Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes*. J. Am. Chem. Soc., 96, 5701 (1974).
- ¹⁰⁵ **Pitzer K. S. and Silvester L. F.**, *Thermodynamics of Electrolytes. VI. Weak Electrolytes Including H₃PO₄*. J. Sol. Chem., 5 (4), 269 (1976).
- ¹⁰⁶ **Pitzer K. S. and Simonson J. M.**, *Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations*. J. Phys. Chem., 90, 3005 (1986).
- ¹⁰⁷ **Clegg S. L. and Pitzer K. S.**, *Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions : Generalized Equations for Symmetrical Electrolytes*. J. Phys. Chem., 96, 3513 (1992).
- ¹⁰⁸ **Renon H. and Prausnitz J. M.**, *Local Compositions in Thermodynamic. Excess Functions for Liquid Mixtures*. A. I. Ch. E. J., 14, 135 (1968).
- ¹⁰⁹ **Cruz J. L. and Renon H.**, *A New Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions Non Ideality in the Whole range of Concentration*. A. I. Ch. E. J., 24, 817 (1978).
- ¹¹⁰ **Chen C.-C., Britt H. I., Boston J. F. and Evans L. B.**, *Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems*. A. I. Ch. E. J., 28 (4), 588-596 (1982).
- ¹¹¹ **Chen C.-C. and Evans L. B.**, *A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems*. A. I. Ch. E. J., 32 (3), 444-454 (1986).
- ¹¹² **Mock B., Evans L. B. and Chen C.-C.**, *Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems*. A. I. Ch. E. J., 32 (10), 1655-1664 (1986).
- ¹¹³ **Scaufaire P., Richards D. and Chen C. C.**, *Ionic Activity Coefficients of Mixed-Solvent Electrolyte Systems*, A. I. Ch. E. J., (1989).
- ¹¹⁴ **Kolker A. and De Pablo J. J.**, *Thermodynamic Modeling of Concentrated Aqueous Electrolyte and Nonelectrolyte Solutions*. A. I. Ch. E. J., 41 (6), 1563 (1995).
- ¹¹⁵ **Abovsky V., Liu Y., Watanasiri S.**, *Representation of nonideality in concentrated electrolyte solutions using the Electrolyte NRTL model with concentration-dependent parameters*. Fluid Phase Equilibria 150-151, 277-286 (1998).

-
- ¹¹⁶ **Jaretun A. and Aly G.**, *New local composition model for electrolyte solutions: single solvent, single electrolyte systems*. Fluid Phase Equilibria, 163, 175-193 (1999).
- ¹¹⁷ **Liu Y. and Watanasiri S.**, *Successfully Simulate Electrolyte Systems*. Chemical Engineering Progress, October, 25-42 (1999).
- ¹¹⁸ **Abrams D. S. and Prausnitz J. M.**, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures : A new Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. A. I. Ch. E. J., 21, 116 (1975).
- ¹¹⁹ **Christensen C., Sander B., Fredenslung A. and Rasmussen P.**, *Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes*. Fluid Phase Equilibria, 13, 297 (1983).
- ¹²⁰ **Sander B., Fredenslund A. and Rasmussen P.**, *Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation*. Chem. Engng. Sci., 41 (5), 1171-1183 (1986).
- ¹²¹ **Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P. and Fredenslund A.**, Chem. Engng Sci., 37, 99 (1982).
- ¹²² **Lu X. H. and Maurer G.**, *Model for Describing Activity Coefficients in Mixed Electrolyte Aqueous Solutions*. A. I. Ch. E. J., 39 (9), 1527-1538 (1993).
- ¹²³ **Kim H. T. and Frederick W. J.**, *Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters at 25°C. 1. Single Salts Parameters*. J. Chem. Eng. Data., 33, 177 (1988).
- ¹²⁴ **Raatschen W., Harvey A. H. and Prausnitz J. M.**, *Equation of State for Solutions of Electrolytes in Mixed Solvents*. Fluid Phase Equilibria, 38, 19-38 (1987).
- ¹²⁵ **Copeman T. W. and Stein F. P.**, *A Perturbed Hard-Sphere Equation of State for Solutions Containing an Electrolyte*. Fluid Phase Equilibria, 35, 165-187 (1987).
- ¹²⁶ **Jin G. and Donohue M. D.**, *An Equation of State for Electrolyte Solutions. 1. Aqueous Systems Containing Strong Electrolytes*. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1073-1084 (1988).
- ¹²⁷ **Jin G. and Donohue M. D.**, *An Equation of State for Electrolyte Solutions. 2. Single Volatile Weak Electrolytes in Water*. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1737-1743 (1988).
- ¹²⁸ **Jin G. and Donohue M. D.**, *An Equation of State for Electrolyte Solutions. 3. Aqueous Solutions Containing Multiple Salts*. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 240-248 (1991).
- ¹²⁹ **Harvey A. H. and Prausnitz J. M.**, *Thermodynamics of High-Pressure Aqueous Systems Containing Gases and Salts*. A. I. Ch. E. J., 35 (4), 635-644 (1989).
- ¹³⁰ **Simon H.-G., Kistenmacher H., Prausnitz J. M. and Vortmeyer D.**, *An Equation of State for Systems Containing Electrolytes and Nonelectrolytes*. Chem. Eng. Process., 29, 139-146 (1991).
- ¹³¹ **Rard J. A., Habenschuss A. and Spedding F. H.**, *A Review of the Osmotic Coefficients of Aqueous H₂SO₄ at 25°C*. J. Chem. Eng. Data, 21 (3), 374-379 (1976).
- ¹³² **Rard J. A.**, *Isopiestic Determination of the Osmotic Coefficients of Aqueous H₂SO₄ at 25°C*. J. Chem. Eng. Data, 28 (4), 384-387 (1983).
- ¹³³ **Pitzer K. S., Roy R. N. and Silvester L. F.**, *Thermodynamics of Electrolytes. 7. Sulfuric Acid*. J. Am. Chem. Soc., 99, 4930-4936 (1977).
- ¹³⁴ **Clegg S. L., Rard J. A. and Pitzer K. S.**, *Thermodynamic Properties of 0-6 mol.kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from 273.15 to 328.15K*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (13), 1875-1894 (1994).

- ¹³⁵ **Hachimi S., Cote G., Bauer D. et Belcadi S.**, *Modélisation des propriétés d'excès et de la distribution des espèces H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} à l'aide d'une version tronquée du modèle de Pitzer, dans le cas des mélanges binaires $H_2O - H_2SO_4$ (0 à 27 mol.kg⁻¹)*. J. Chim. Phys., 93, 373-385 (1996).
- ¹³⁶ **Staples B. R.**, *Activity and Osmotic Coefficients of Aqueous Sulfuric Acid at 298.15K*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 10 (3), 779-798 (1981).
- ¹³⁷ **Fürst W. and Renon H.**, *Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State*. A. I. Ch. E. J., 39 (2), 335-343 (1993).
- ¹³⁸ **Schwartzentruber J., Renon H. and Watanasiri S.**, *Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations*. Fluid Phase Equilibria, 52, 127-134 (1989).
- ¹³⁹ **Loeche J. R. and Donohue M. D.**, *Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems*. A. I. Ch. E. J., 43 (1), 180-195 (1997).
- ¹⁴⁰ **Peneloux A., Rauzy E. and Frèze R.**, *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. Fluid Phase Equilibria, 8, 7-23 (1982).
- ¹⁴¹ **Daubert, T. E. and Danner, R. P.** *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*. Design Institute for Physical Property Data; American Institute of Chemical Engineers: New York (1985).
- ¹⁴² **Lide D. R.**, Editor-in-Chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 77th edition (1996-1997).
- ¹⁴³ **Hamer, W. J.**, *Theoretical Mean Activity Coefficient of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions from 0°C to 100°C*. National Standard Reference Data System Publications NBS n°24 (1968).
- ¹⁴⁴ **Gillespie R. J. and White R. F. M.**, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1846 (1959).
- ¹⁴⁵ **Oscarson J. L., Izatt R. M., Brown P. R., Pawlak Z., Gillespie S. E. and Christensen J. J.**, *Thermodynamic Quantities for the Interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in Aqueous Solution from 150 to 320°C*. J. Sol. Chem., 17 (9), 841-863 (1988).
- ¹⁴⁶ **Dickson A. G., Wesolowski D. J., Palmer D. A. and Mesmer R. E.**, *Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250°C*. J. Phys. Chem., 94 (20), 7978-7985 (1990).
- ¹⁴⁷ **Lietzke M. H., Stoughton R. W. and Young T. F.**, *The Bisulfate Acid Constant From 25 to 225°C as Computed From Solubility Data*. J. Phys. Chem., 65, 2247-2249 (1961).
- ¹⁴⁸ **Marshall W. L. and Jones E. V.**, *Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350° Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate in Sulfuric Acid Solutions*. J. Phys. Chem., 70 (12), 4028-4040 (1966).
- ¹⁴⁹ **Larson J. W., Zeeb K. G. and Hepler L. G.**, *Heat capacities and volumes of dissociation of phosphoric acid (1^{st} , 2^{nd} , and 3^{rd}), bicarbonate ion, and bisulfate ion in aqueous solution*. Can. J. Chem., 60, 2141-2150 (1982).
- ¹⁵⁰ **Hovey J. K. and Hepler L. G.**, *Thermodynamics of Sulfuric Acid: Apparent and Partial Molar Heat Capacities and Volumes of Aqueous HSO_4^- from 10-55°C and Calculation of the Second Dissociation Constant to 350°C*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (16), 2831-2839 (1990).
- ¹⁵¹ **Wu Y. C. and Feng D.**, *The Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid at Various Temperatures by the Conductometric Method*. J. Sol. Chem., 24 (2), 133-144 (1995).
- ¹⁵² **Pytkowicz R. M.**, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, Boca Raton, Florida, volume I (1979).
- ¹⁵³ **Söhnel O., Novotný P. and Šolc Z.**, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 265, 508 (1984).

-
- ¹⁵⁴ **Perry R. H., Green D. W. and Maloney J. O.,** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. International Edition, sixth edition (1984).
- ¹⁵⁵ **Bolsaitis P. and Elliott J. F.,** *Thermodynamic Activities and Equilibrium Partial Pressures for Aqueous Sulfuric Acid Solutions*. J. Chem. Eng. Data, 35 (1), 69-85 (1990).
- ¹⁵⁶ **Vermeulen, Dong, Robinson, Nguyen and Gmitro,** *Vapor-Liquid Equilibrium of the Sulfuric Acid-Water System*. A. I. Ch. E. meeting, Anaheim, CA, June 10 (1982).
- ¹⁵⁷ **Giaugue W. F., Hornung E. W., Kunzler J. E. and Rubin T. R.,** *The thermodynamic Properties of Aqueous Sulfuric Acid Solutions and Hydrates from 15 to 300°K*. J. Am. Chem. Soc., 82, 62-70 (1960).
- ¹⁵⁸ **Pitzer K. S.,** Coordonnateur, *Activity Coefficient in Electrolyte Solutions*. 2^{ème} édition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1991).
- ¹⁵⁹ **Zeleznik F. J.,** *Thermodynamic Properties of the Aqueous Sulfuric Acid System to 350 K*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 20 (6), 1157-1200 (1991).
- ¹⁶⁰ **Harned H. S. and Owen B. B.,** *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. 3rd Edition, Reinhold Publ. Corp., New York, N.Y., p576 (1958).
- ¹⁶¹ **Bass S. J., Gillespie R. J. and Oubridge J. V.,** *Solutions in Sulphuric Acid. Part XXVIII. Osmotic Coefficients of Some Electrolyte Solutions*. J. Chem. Soc., 837-845 (1960).
- ¹⁶² **Holmes H. F. and Mesmer R. E.,** *An isopiestic study of aqueous solutions of the alkali metal hydrogenosulfates at elevated temperatures*. J. Chem. Thermodynamics, 28, 67-81 (1996).
- ¹⁶³ **Conway B. E.,** *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York (1981).
- ¹⁶⁴ **Millot G.,** *Étude de l'évolution des phénomènes de solvation dans les solutions d'électrolytes. Incorporation dans une équation d'état*. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (2002).
- ¹⁶⁵ **Le Bras A.,** *Action des ultrasons sur les processus chimiques et physico-chimiques*. Revue de chimie minérale, 4, 283-315 (1967).
- ¹⁶⁶ **Faïd F., Contamine F., Wilhelm A. M. and Delmas H.,** *Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20 kHz*. Ultrasonics Sonochemistry, 5, 119-124 (1998).
- ¹⁶⁷ **Burdin F., Tsochatzidis N.A., Guiraud P., Wilhelm A.M. and Delmas H.,** *Characterisation of the acoustic cavitation cloud by two laser techniques*. Ultrasonics Sonochemistry, 6, 43-51 (1999).
- ¹⁶⁸ **Hagenson L. C. and Doraiswamy L. K.,** *Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system*. Chemical Engineering Science, 53 (1), 131-148 (1998).
- ¹⁶⁹ **Ratsimba B., Biscans B., Delmas H. and Jenck J.,** *Sonocrystallisation: The End of Empiricism? A review on the fundamental investigations and the industrial developments*. KONA, 17 (1999).
- ¹⁷⁰ **Kusters K. A., Pratsinis S. E., Thoma S. G. and Smith D. M.,** *Ultrasonic Fragmentation of Agglomerate Powders*. Chemical Engineering Science, 48 (24), 4119-4127 (1993).
- ¹⁷¹ **Klink A., Midler M. and Allegretti J.,** *A study of crystal cleavage by sonifier action*. Chem. Engng Proc. Symp. Ser., 67, 74-80 (1971).
- ¹⁷² **Friedman V. M.,** *The intersection mechanism between cavitation bubbles and particles of the solid and liquid phases*. Ultrasonics, 10, 162-172 (1972).

- ¹⁷³ **Dooher J., Lippman R., Morrone T., Pohle H. and Wright D.,** *Ultrasonic disintegration of particles.* Ultrasonic Symposium Proceedings, 11-16, Phoenix (1977).
- ¹⁷⁴ **Suslick K. and Doktycz S.,** *Sounding out new chemistry.* New Scientist, 3, 50-53 (1990).
- ¹⁷⁵ **Aoki M., Ring T. A. and Haggerty J. S.,** *Analysis and modeling of the ultrasonic dispersion technique.* Adv. Cer. Mat., 2, 209-212 (1987).
- ¹⁷⁶ **Thoma S. G., Ciftcioglu M. and Smith D. M.,** *Determination of agglomerate strength distributions. Part 1. Calibration via ultrasonic forces.* Powder Technol., 68, 53-61 (1991).
- ¹⁷⁷ **Thoma S. G., Ciftcioglu M. and Smith D. M.,** *Determination of agglomerate strength distributions. Part 2. Application to model agglomerates.* Powder Technol., 68, 63-69 (1991).
- ¹⁷⁸ **Thoma S. G., Ciftcioglu M. and Smith D. M.,** *Determination of agglomerate strength distributions. Part 3. Application to titania processing.* Powder Technol., 68, 71-78 (1991).
- ¹⁷⁹ **Prasad Naidu D. V., Rajan R., Kumar R., Gandhi K. S., Arakeri V. H. and Chandrasekaran S.,** *Modelling of a Batch Sonochemical Reactor.* Chemical Engineering Science, 49 (6), 877-888 (1994).
- ¹⁸⁰ **Suslick K. S.,** *The chemical effects of ultrasound.* Scient. Am., 260 (2), 62-68 (1989).
- ¹⁸¹ **Lorimer J. P. and Mason T. J.,** *Sonochemistry. Part 1 - the physical aspects.* Chem. Soc. Rev., 16, 239-274 (1987).
- ¹⁸² **Fang Y., Agrawal D. K., Roy D. M., Roy R. and Brown P. W.,** *Ultrasonically accelerated synthesis of hydroxyapatite.* J. Mater. Res., 7 (8), 2294-2298 (1992).
- ¹⁸³ **Suslick K. S., Gawlenowski J. J., Schubert P. F. and Wang H. H.,** *Alkane Sonochemistry.* J. Phys. Chem., 87, 2299-2301 (1983).
- ¹⁸⁴ **Horst C., Kunz U., Rosenplänter A. and Hoffmann U.,** *Activated solid-fluid reactions in ultrasound reactors.* Chemical Engineering Science, 54, 2849-2858 (1999).
- ¹⁸⁵ **Reshetnyak I. I.,** *Characteristics of the influence of ultrasound on the crystallization kinetics in small-volume solutions.* Sov. Phys. Acoust., 21 (1), (1975).
- ¹⁸⁶ **Hem S. L.,** *The effect of ultrasonic vibrations on crystallization processes.* Ultrasonics, October (1967).
- ¹⁸⁷ **Bates H. E. and Weinstein M.,** *Journal of the Electro-chemical Society,* 112, 693 (1965).
- ¹⁸⁸ **Hunt J. D. and Jackson K. A.,** *Nucleation of Solid in an Undercooled Liquid by Cavitation.* Journal of Applied Physics, 37 (1) (1966).
- ¹⁸⁹ **Yaminski V. V., Yaminskawa K. B., Pertsov A. V. and Shchukin E. D.,** *Nucleation and coagulation effects of ultrasound during precipitation in solution.* Kolloidnyi Zhurnal, 53-1 Jan-Feb, 100-104 (1991).
- ¹⁹⁰ **Lyczko N.,** *Cristallisation du sulfate de potassium : effet des ultrasons sur la nucléation.* Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris (2000).
- ¹⁹¹ **Mydlarz J. and Briedis D.,** *The Narrowing of Crystal Size Distributions in a Sonicator-MSMPR Crystallizer System.* Chem. Eng. Comm., 104, 291-305 (1991).
- ¹⁹² **Randolph A. D. and Larson M. A.,** *Theory of Particulate Processes.* 2nd ed., Academic Press, New York (1988).
- ¹⁹³ **Enomoto N., Sung T.-H. Nakagawa Z.-E. and Lee S.-C.,** *Effect of ultrasonic waves on crystallization from a supersaturated solution of alum.* Journal of Materials Science, 27, 5239-5243 (1992).

- ¹⁹⁴ **Enomoto N., Katsumoto M. and Nakagawa Z.,** *Effect of Ultrasound on the Dissociation-Precipitation Process in the Aluminium Hydroxide-Water System.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 102 (12), 1105-1110 (1994).
- ¹⁹⁵ **Gatamel C.,** *Précipitation du sulfate de baryum sous ultrasons : effets sur le micromélange et sur la nucléation.* Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (1997).
- ¹⁹⁶ **Sakai N., Wang R., Fujishima A., Watanabe T. and Hashimoto K.,** *Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces.* Langmuir, 14 (20), 5918-5920 (1998).
- ¹⁹⁷ **Choi H.-L. and Park C.,** *Effect of ultrasonic treatment on ripening of titanium oxalate salt from solution.* Journal of Materials Science, 34, 3591-3596 (1999).
- ¹⁹⁸ **Ho Lee J., Youl Jung K. and Bin Park S.,** *Modification of titania particles by ultrasonic spray pyrolysis of colloid.* Journal of Materials Science, 34, 4089-4093 (1999).
- ¹⁹⁹ **Allen T.,** *Particle Size Measurement. Volume 1: Powder sampling and particle size measurement. Fifth edition.* Chapman and Hall, London, UK (1997).
- ²⁰⁰ **Cullity B. D.,** *Elements of X-ray Diffraction.* Reading, MA (1987).
- ²⁰¹ **Kim J., Song K. C., Fonceillas S. and Pratsinis S. E.,** *Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania.* Journal of the European Ceramic Society (2001).
- ²⁰² **Spurr R. A. and Myers H.,** *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer.* Anal. Chem., 29 (5), 760-762 (1957).
- ²⁰³ **Price G. J.,** *Polymer Sonochemistry: controlling the structure and properties of macromolecules.* Sonochemistry and Sonoluminescence, L.A Crum et al. eds, Kluwer Academics, 321-343 (1999).
- ²⁰⁴ **Verrall R. E. and Sehgal C. M.,** *Sonoluminescence. Ultrasound : Its Chemical, Physical and Biological Effects,* K. Suslick ed., VCH Publishers, 227-286 (1988).
- ²⁰⁵ **Margulis M. A.,** *Russ. J. Phys. Chem.,* 48, 1653 (1979).
- ²⁰⁶ **Lepoint-Mullie F., Voglet N., Lepoint T. and Avni R.,** *Evidence for the emission of 'alkali-metal-noble-gas' van der Waals molecules from cavitation bubbles.* Ultrasonics Sonochemistry, 8, 151-158 (2001).