

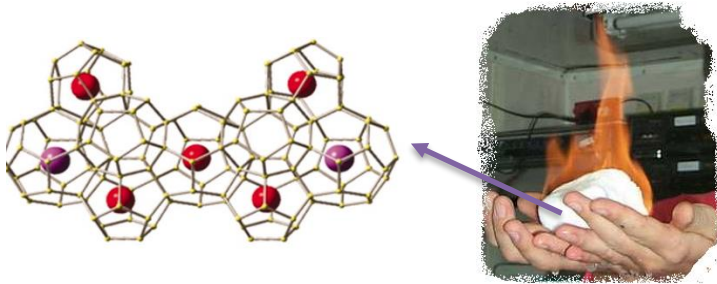
# Modélisation thermodynamique des solutions d'électrolytes

*cas d'exemple : les hydrates de gaz*

Baptiste Bouillot, Mines Saint-Etienne,  
[bouillot@emse.fr](mailto:bouillot@emse.fr)

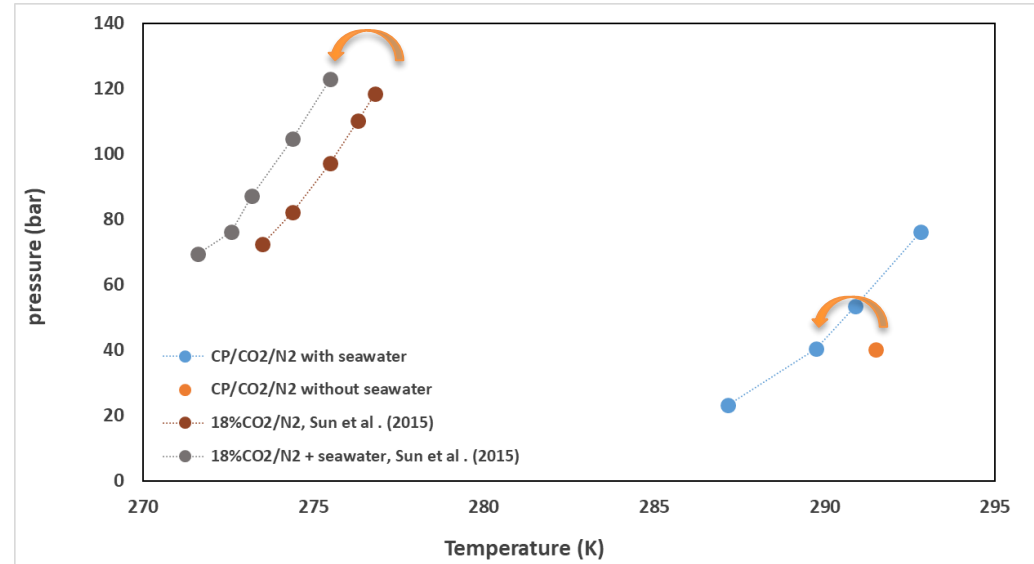
## Positionnement personnel

- Clathrates hydrates



### Contexte:

- Hydrates en milieu salin
- Clathrates de sels ou semi-clathrates



# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Condition d'équilibre

$$\forall i \in \{solution\}, \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Cas des hydrates

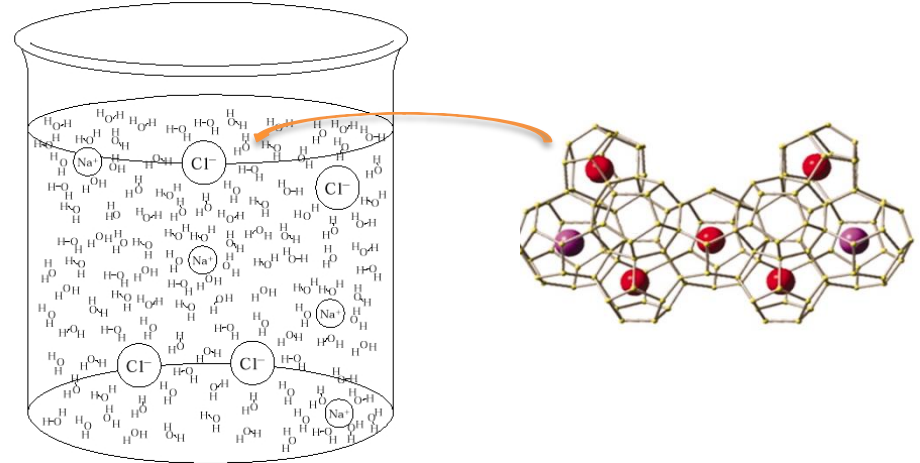
$$\mu_w^{liq} = \mu_w^S$$

Gibbs-Duhem

Physique statistique  
("solution solide")

Activité ? Quid de la  
présence d'électrolytes ?

Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes



$$\mu_w^{liq} = \mu_w^{ref} + RT \ln(a_w)$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Etats de référence

→ "rappels" **webinaire n°1** "modélisation des équilibres liquide-vapeur"

- **Choix de la grandeur de concentration**

- **Fraction molaire** ( $x_i = n_i/n_{\text{total}}$ )
- **Molalité** ( $m_i = n_i/w_s$ )
- **Molarité** ( $c_i = n_i/V_{\text{solution}}$ )

Amène à 3 expressions de  $\mu$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_i = \mu_i^{(x)} + RT \ln(\gamma_i^{(x)} x_i) \\ \mu_i = \mu_i^{(m)} + RT \ln(\gamma_i^{(m)} m_i/m_0) \\ \mu_i = \mu_i^{(c)} + RT \ln(\gamma_i^{(c)} c_i/c_0) \end{array} \right.$$

- **Choix de la grandeur de concentration influe sur:**

- Le potentiel de référence
- Le coefficient d'activité
- L'activité

- **N'influe pas sur  $\mu_i$**

- **La référence ? (infinie dilution? Unité ?)**

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Etats de référence

Equivalence entre les représentations

2 approches pour la **fraction molaire**

**Molalité** préférentielle ( $m_i = \frac{n_i}{w_s} = \frac{n_i}{n_s M_s}$ )

Référence symétrique/asymétrique

"Fausse fraction"

Fraction molaire apparente:

$$X_{sel} = n_{sel} / (n_s + n_{sel})$$

Fraction molaire réelle:

$$x_i = \frac{n_{ion,i}}{\sum_{j=ions} n_j + n_s}$$

Fraction molaire effective sel:

$$X = \sum_{i=sels} \sum_{j=ions} |z_{i,j}| x_{i,j}$$

$$\begin{cases} \mu_s = \mu_s^{pur} + RT \ln(x_s \gamma_s) \\ \mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i) \end{cases} \begin{cases} \gamma_s \rightarrow 1 \text{ lorsque } x_s \rightarrow 1 \\ \gamma_i \rightarrow 1 \text{ lorsque } x_i \rightarrow 0 ? \end{cases} \longrightarrow \text{Pas exactement...}$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Electroneutralité

Pour un électrolyte fort:



L'électroneutralité impose:

$$v^+ z^+ + v^- z^- = 0 = v^+ z^+ - v^- |z^-|$$

L'équilibre chimique impose:

$$\mu_{\{M_{v^+}X_{v^-}\}} = v^+ \mu_{M^{z^+}} + v^- \mu_{X^{z^-}}$$

Soit :

$$\mu_{\{M_{v^+}X_{v^-}\}} = \mu_{\{M_{v^+}X_{v^-}\}}^{(*m)} + v^+ RT \ln(m^+ \gamma^{+(m)}) + v^- RT \ln(m^- \gamma^{- (m)})$$

$$\quad \quad \quad \downarrow$$

$$\quad \quad \quad v^+ \mu_{M^{z^+}}^{(*m)} + v^- \mu_{X^{z^-}}^{(*m)}$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Electroneutralité

Avec l'électroneutralité:

$$\mu_{M_{\nu^+}X_{\nu^-}} = \mu_{M_{\nu^+}X_{\nu^-}}^{(*m)} + RT \ln(m_{+}^{\nu^+} m_{-}^{\nu^-}) + RT \ln(\gamma_{+}^{*\nu^+} \gamma_{-}^{*\nu^-}) = \mu_{M_{\nu^+}X_{\nu^-}}^{(*m)} + RT \ln(a_{+}^{\nu^+} a_{-}^{\nu^-})$$

On notera:

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu^+} m_{-}^{\nu^-})^{1/\nu}$$

Molalité moyenne

et

$$\gamma_{\pm}^{(*m)} = (\gamma_{+}^{*\nu^+} \gamma_{-}^{*\nu^-})^{1/\nu}$$

Coefficient d'activité ionique moyen

$$a_{\pm}^{(m)} = (m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(*m)})$$

Activité ionique moyenne

$$\gamma_{\pm}^{*(m)} = \frac{a_{\pm}^{(m)}}{m_{MX} (\nu_{+}^{\nu^+} \nu_{-}^{\nu^-})^{1/\nu}}$$

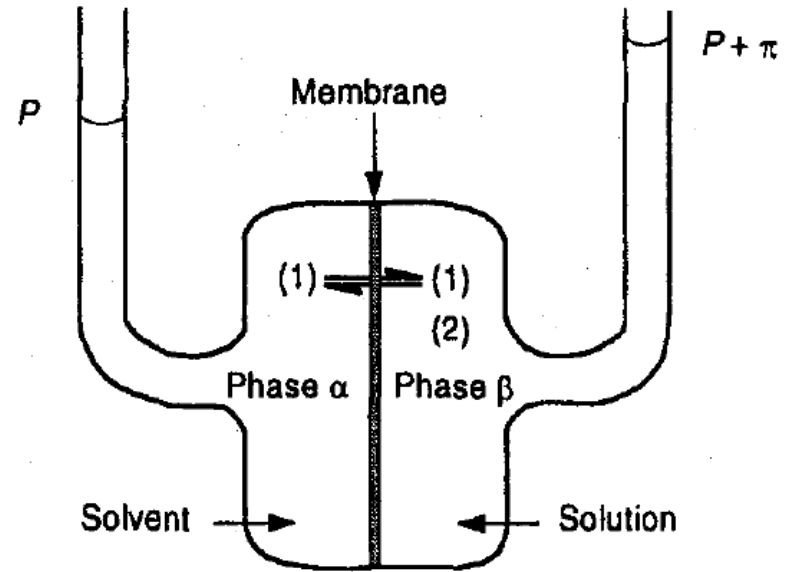
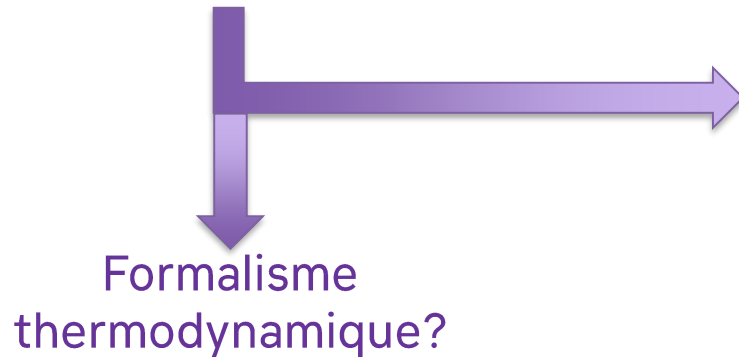
Lien avec grandeurs mesurables?

Pour électrolyte fort  
(complètement dissocié)

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Comment relier au propriétés mesurables ?

- Équilibres de phase (dissolution des sels)
- Pression osmotique



Représentation de la pression osmotique  
(reproduit d'après Prausnitz et al.)



# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Pression osmotique: faire le lien avec la modélisation des électrolytes

$$\mu_s^\alpha = \mu_s^\beta$$

[...] Amène à :

$$\pi = -\frac{RT}{V_{m,i}} \ln(a_s)$$

On définit le coefficient osmotique:

$$\phi = \frac{\pi^{\text{réel}}}{\pi^{\text{idéal}}} = \frac{\ln(a_s^{\text{réel}})}{\ln(a_s^{\text{idéal}})}$$

échelle ?

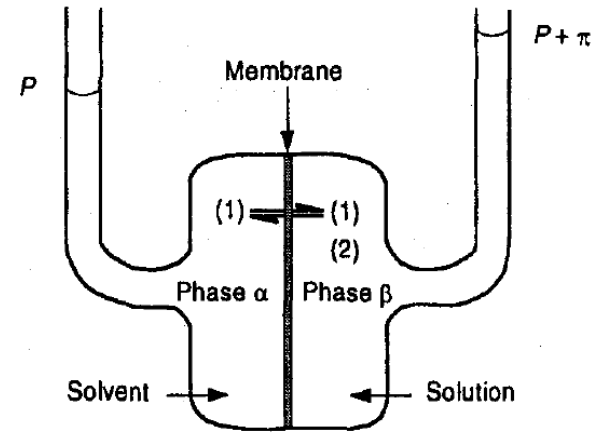
Avec (Gibbs-Duhem)

$$\ln(a_s) = -\frac{M_s}{1000} m_i - \frac{M_s}{1000} \int_0^{m_i} m_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,p} dm_i$$

↳  $\ln(a_s^{\text{idéal}(m)}) = -\frac{M_s}{1000} m_i$  et  $\phi = \frac{1000}{M_s m_i} \ln \frac{P_s}{P_s^{\text{sat}}}$

Électrolytes ?

Cas membrane imperméable aux ions



Représentation de la pression osmotique (reproduit d'après Prausnitz et al.)

## Coefficients osmotique

$$\phi^{(m)} = \frac{\ln(a_s^{\text{réel}})}{\ln(a_s^{\text{idéal}})} = \frac{-\ln(a_s^{\text{réel}})}{M_s \sum_{\text{ions},i} m_i}$$

Les expressions d'excès sont toujours applicables, donc pour 1 kg de solvant, on peut montrer que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial G^{\text{Ex*}}}{\partial n_{\text{sel}}} \right)_{T,p,n_s} = \nu RT \ln \left( \gamma_{\pm}^{*(m)} \right) \\ \left( \frac{\partial G^{\text{Ex*}}}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_{\text{sel}}} = \left( \frac{\nu m_{\text{sel}} M_s}{1000} \right) RT (1 - \phi) \end{array} \right. \longrightarrow (\phi - 1) = \left( \frac{1000}{\nu m M_s} \right) \left( \frac{\partial G^{\text{Ex*}}}{\partial n_s} \right)_{T,p,n_{\text{sel}}}$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Théorie de Debye-Hückel

Les interactions Coulombienne à distance (LR, Long Range) s'expriment par la force ionique ( $I_c, I_m$  ou  $I_x$  !)

$$I = \frac{1}{2} \sum_{ions\ i} z_i^2 c_i$$

ou en molalité (mol/kg):

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{ions\ i} z_i^2 m_i \xrightarrow{\text{Ion 1-1}} I_m = m_{sel}$$

Ou en fraction molaire:

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{ions\ i} x_i z_i^2$$

À travers coefficient d'activité à dilution infini de l'ion  $i$ :

$$\ln(\gamma_i^{*(m)}) = -z_i^2 A_{\gamma m} \sqrt{I_m}$$

Prop. constante Debye-Hückel:

$$f^o(e, \epsilon_0, \epsilon_r, d_s, T, R, N_a) = \frac{1}{3} A^{DH}$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Théorie de Debye-Hückel

Ou encore le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte:

$$\ln(\gamma_{\pm}^{*(m)}) = -|v^+v^-|A_{\gamma m}\sqrt{I_m}$$

N.B.:  $\gamma_{\pm}^{*(m)}$ , est ce qui est couramment mesuré!



Loi limite Debye-Huckel  
(faibles concentrations en sel,  
 $I_m < 0,01 \text{ mol. kg}^{-1}$ )

$$\ln(\gamma_{\pm}^{*(x)}) \approx \ln(\gamma_{\pm}^{*(m)})$$

Par exemple, pour système aqueux à 25°C:  $\log_{10}(\gamma_{\pm}^{*(m)}) = -0,510|v^+v^-|\sqrt{I_m}$

Pour de plus fortes concentrations (eau de mer,  $I_m \approx 0,7 \text{ mol. kg}^{-1}$ ) → théorie étendue !

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Théorie de Debye-Hückel étendue

le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte peut devenir (Zemaitis et al. 1986):

$$\ln(\gamma_{\pm}^{*(m)}) = - \underbrace{\frac{|v^+v^-|A_{\gamma m}\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}}}_{I < 0,1 \text{ mol. kg}^{-1}} + bI_m$$

$I < 1 \text{ mol. kg}^{-1}$   
 $b$  param. ajustable (souvent fixé en pratique...)

Modèles pour solutions concentrées:

Modèles physiques  
de type Pitzer ( $\gamma$ )

modèles  $\gamma$  de type  
composition locale

(eNRTL, eUNIQUAC,...)

~~Equations  
d'état~~

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle de Pitzer

- Approche asymétrique, populaire dans les **modèles géophysiques**,

Exprime pour  $w_s = 1kg$  de solvant:

$$\frac{G^{Ex*}}{RTw_s} = f(I_m) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I_m) + \sum_k \sum_i \sum_j m_i m_j m_k \Lambda_{ijk}(I_m) + \dots$$



Debye-Hückel

- Permet d'exprimer  $\phi - 1$  et  $\ln(\gamma_{\pm}^{(m)})$
- Implémenté dans *PHREEQC*

Paramètres ajustables dans  $\lambda_{ij}$  et  $\Lambda_{ij}$  :

$$\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}, C_{MX}^{(\phi)} \text{ (+autres)}$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle eNRTL

- Basé sur NRTL (modèle  $\gamma$ )

$$\begin{cases} G_m^{Ex} = G_{m,SR}^{Ex} + G_{m,LR}^{Ex} \\ \ln(\gamma_i^{(x)}) = \ln(\gamma_{i,SR}^{(x)}) + \ln(\gamma_{i,LR}^{(x)}) \end{cases}$$

- Terme entropique négligeable
- Modif. pour anions et cations

- Repose sur formulation Pitzer-Debye-Hückel

Fortes molalités (<6)

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle eNRTL: short range

Rappel: NRTL classique (Non-Random Two-Liquid)

$$\frac{G_m^{Ex}}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \\ \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \end{array} \right.$$

Paramètres ajustables:

- $\tau_{ji}, \tau_{ij}$  : paramètres d'interaction binaire
- $\alpha_{ji}$  : facteur non aléatoire (0,2 ou 0,3 en pratique)

$$\left( \gamma_i = \frac{\partial \frac{G_m^{Ex}}{RT}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$



# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle eNRTL: short range

- frac. mol. effective :  $X_i = x_i C_i$  (où  $C_i = z_i$  pour ions, 1 sinon)
- Composition locale implique  $\rightarrow X_{aa} = 0, X_{cc} = 0$
- Neutralité autour des molécules  $m$ :  $\nu_c X_{cm} + \nu_a X_{am} = 1$

Pour simplifier...

$$G_{m,SR}^{Ex} = \sum (\text{molecules}, m) + \sum (\text{anions}, a) + \sum \text{cations}, c$$

$$G_{m,SR}^{Ex} = \sum_m x_m \frac{\sum_j X_j \tau_{jm} G_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_a X_a \sum_c Y_c \frac{\sum_{j \in \{m,c\}} X_j \tau_{ja,ca} G_{ja,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} + \sum_c X_c \sum_a Y_a \frac{\sum_{j \in \{m,a\}} X_j \tau_{jc,ac} G_{jc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}}$$

!!! Référence !!! (sym./asym.)

$Y_{a/c}$  fraction  
charge ionique

$\tau_{jm}, \tau_{ja,ac}, \tau_{jc,ac}$  à ajuster !

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle eNRTL: long range

Terme d'après Pitzer-Debye-Hückel:

$$\left( \frac{\partial}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \frac{G_m^{*PDH}}{RT} = -n \left( \frac{1}{m_0 M_{solv}} \right) \frac{4A_\phi I_x}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_x})$$

$$A_\phi = \frac{(2N_a \rho_w^0)^{1/2}}{24\pi} \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{3/2}$$

↓

$$A_\phi = \text{correl. (T)}$$

$M_w^{-1/2}$  Système aqueux

$\gamma_{i,LR}^{*(x)}$   
Avec hypothèses...

$$\ln(\gamma_{i,LR}^{*(x)}) = -A_\phi M_w^{-1/2} \left[ \left( \frac{2z_i^2}{b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I_x}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} + b(I_x)^{3/2}}{1 + b\sqrt{I_x}} \right]$$

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Modèle eNRTL: paramètres à ajuster ?

Short Range:

Dép.  $T^o$

- $\tau_{mm'}$
- $\tau_{ma,ca}$
- $\tau_{mc,ac}$
- $\alpha_{mm'}$ , souvent fixé à 0,2 ou 0,3
- $\alpha_{mca}$ , souvent fixé 0,2

$$\tau_{mm'} = A_{mm'} + \frac{B_{mm'}}{T} + C_{mm'} \ln T + D_{mm'} T$$

$$\tau_{ca,m} = A_{ca,m} + \frac{B_{ca,m}}{T} + C_{ca,m} f^0(T)$$

Long Range:

- $b (\approx 14,9)$

Exemple {eau + MeOH + NaCl}

- $\tau_{w,MeOH}, \tau_{MeOH,w} \rightarrow 2$
- $\tau_{w,NaCl}, \tau_{NaCl,w} \rightarrow 2$
- $\tau_{MeOH,NaCl}, \tau_{NaCl,MeOH} \rightarrow 2$
- $\alpha_{ij} = 0,2$

- 4+4
- 3+3
- 3+3
- =
- 20

Seulement 2 pour 1 solvant + 1 sel

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

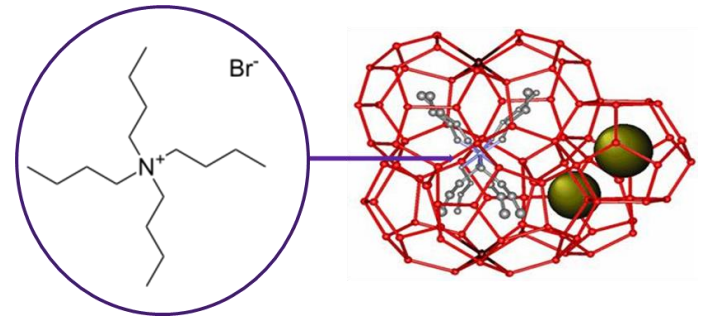
## Exemple d'utilisation à Mines Saint-Etienne

- **Cas des Clathrates hydrates**

- Soit les hydrates de gaz (eau + **additifs** + sels + gaz) → Pitzer, **eNRTL**
- Soit des semi-clathrates de sels → **eNRTL**
- Soit des clathrates de cyclopentane (eau + sels + cyclopentane) → Pitzer, correlations

- **Hypothèses:**

- Influence gaz dissous négligée
- Salting out parfois négligé
- VLE : SRK + loi de Henry



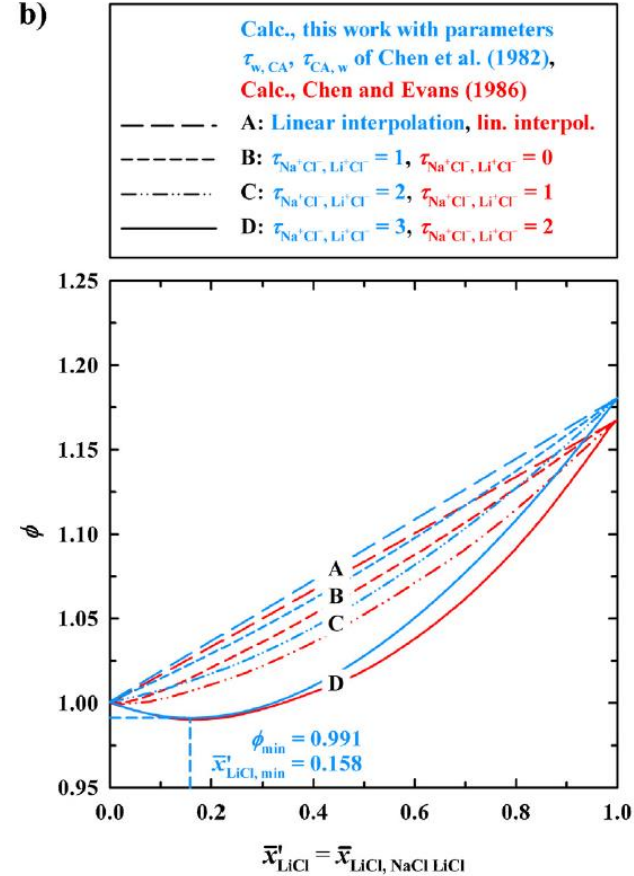
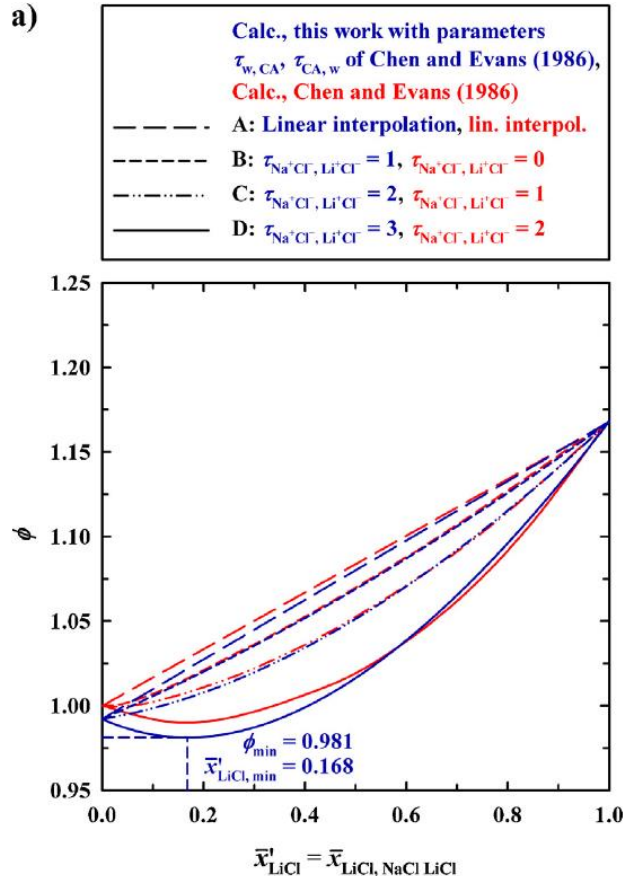
Ex. TBAB

# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Validation du modèle

**Kwaterski et Herri 2014,**  
Coefficient osmotique du système  $\{H_2O + NaCl + LiCl\}$  à molalité totale constante de  $2 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$  et  $p = 1 \text{ bar}$  en fonction de la concentration en sel

Thermodynamique des solutic

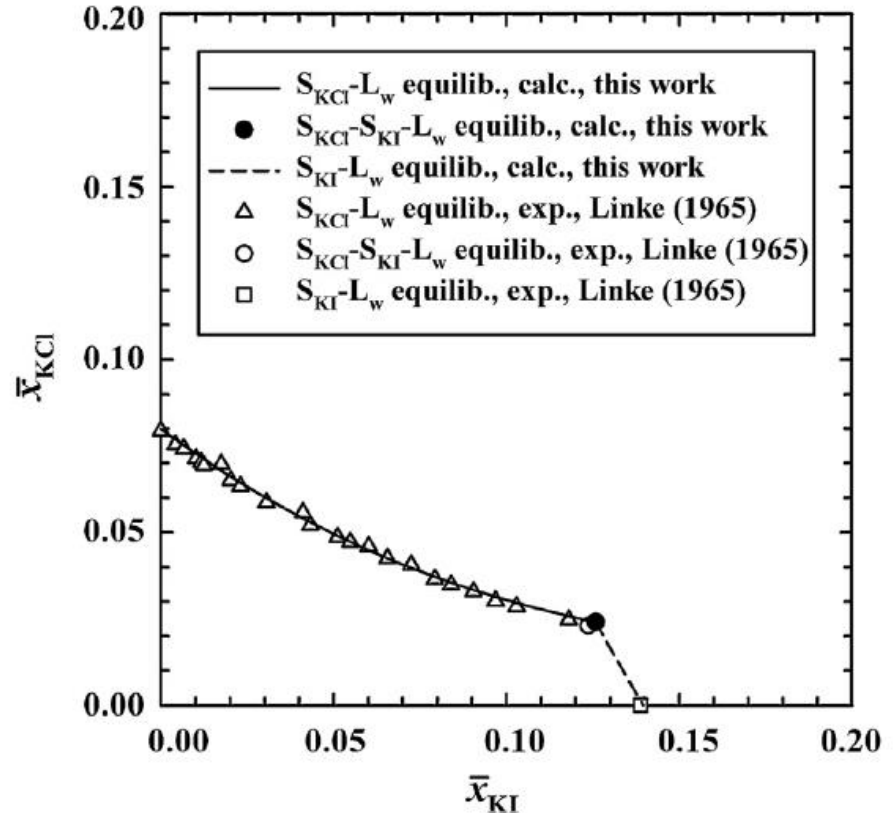


## Validation du modèle

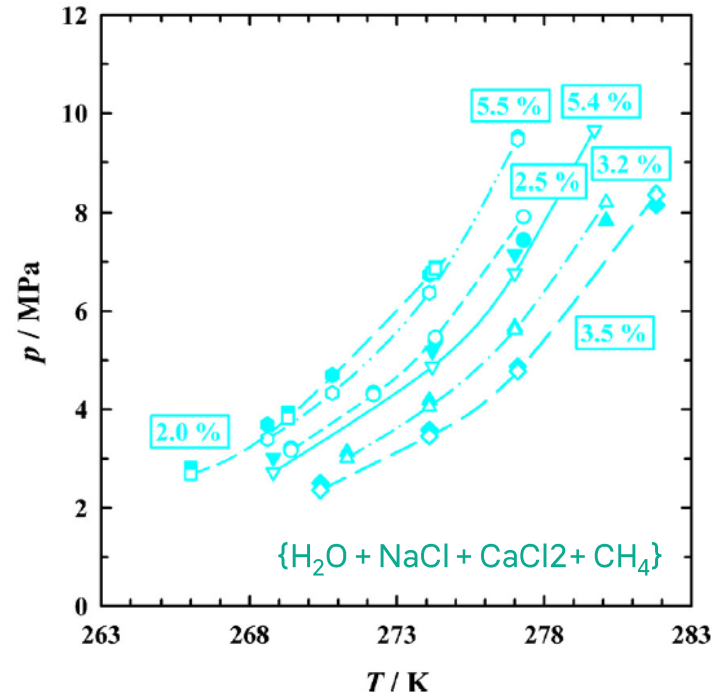
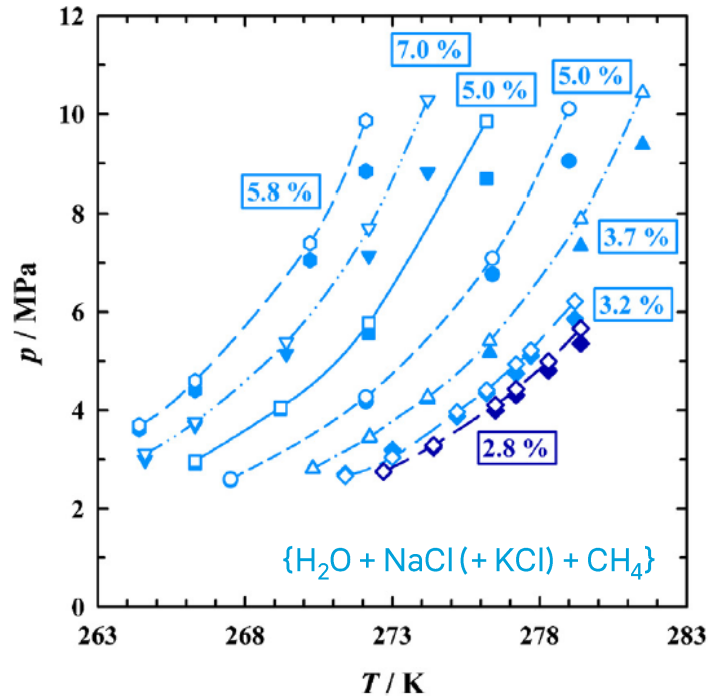
*Kwaterski et Herri 2014,*  
Cristallisation des sels pour le  
système  $\{H_2O + KI + KCl\}$  à  
298.15 K et 1 bar

!!!Produits de solubilité  $K_{SP,KI}$   
et  $K_{SP,KCl}$  nécessaires!!!

(pour faire le lien entre les  
activités et une constante  
d'équilibre)

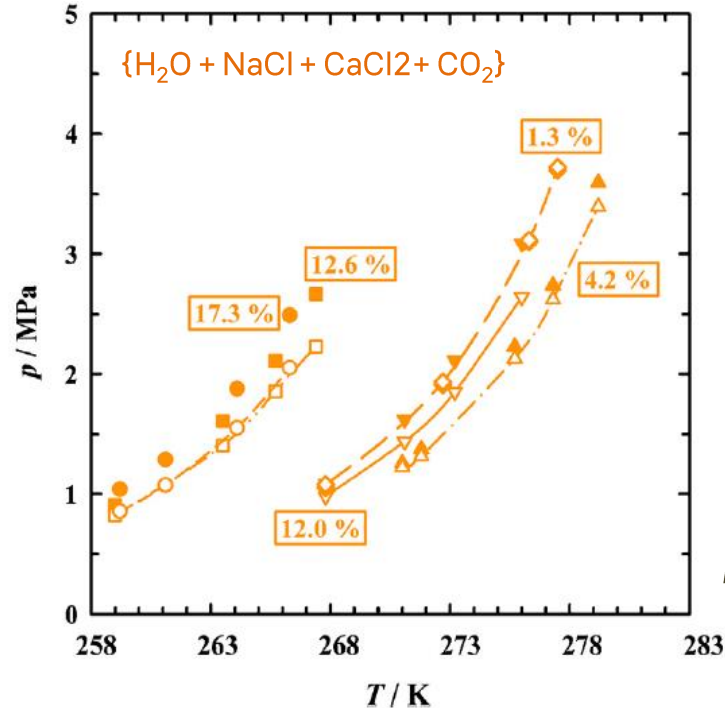
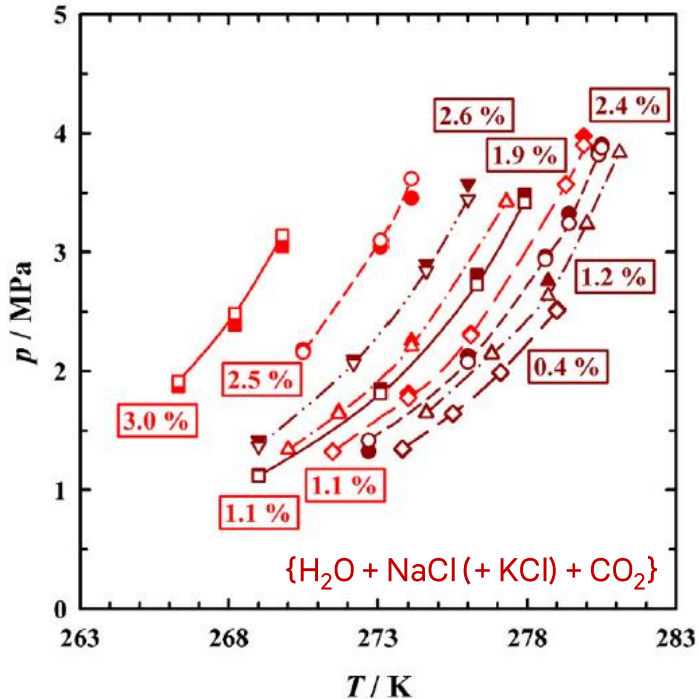


## Equilibre des hydrates de gaz



*Kwaterski et Herri 2014*

## Equilibre des hydrates de gaz



Kwaterski et Herri 2014



# Thermodynamique des solutions contenant des électrolytes

## Références

- **Chen C.-C. et al., Local composition model for excess Gibbs energy of electrolytes systems, *AIChE Journal* 28 (1982)**
- **Chen C.-C. et Evans L.B., A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolytes systems, *AIChE Journal* 32 (1986)**
- **de Hemptine et al., *Select thermodynamics models for process simulation*, 2012, edition Technip, Paris.**
- **Kwaterski M. & Herri J.-M., Thermodynamic modelling of gas semi-clathrate hydrates using the electrolyte NRTL model, *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*.**
- **Kwaterski M. & Herri J.-M., Modelling gas hydrate equilibria using the electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) model, *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*.**
- **Kwaterski M. & Herri J.-M., Modelling of gas clathrate hydrate equilibria using the electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) model, *Fluid Phase Equilibria* 371 (2014)**
- **Paricaud P., Modeling the Dissociation Conditions of Salt Hydrates and Gas Semiclathrate Hydrates: Application to Lithium Bromide, Hydrogen Iodide, and Tetra-n-butylammonium Bromide + Carbon Dioxide Systems, *J. Phys. Chem.* 115 (2011)**
- **Paricaud P., Modélisation thermodynamique des solutions d'électrolytes, *Techniques de l'Ingénieur AF 6 215 - 2022*.**
- **Prausnitz et al., *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 1999, Prentice Hall PTR**
- **Zemaitis et al., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, Design Institute for Physical Properties (DIPPR), 1986**



**MINES**  
**Saint-Étienne**

Une école de l'IMT

**Merci**  
**de votre attention**

