50376
1975
41

N° d'ordre : 89

50376
1975
41

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LILLE

(Mention Sciences)

par

Ahmed ADDOU

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

SUR L'HUMIDIFICATION DE QUELQUES SELS MINERAUX DE POTASSIUM EN FONCTION DE LEUR HYGROSCOPICITE.

INFLUENCE DES INTERACTIONS IONIQUES DANS LES SOLUTIONS CONCENTREES

Soutenue le 13 Juin 1975, devant la COMMISSION d'EXAMEN

MM.	J. HEUBEL	Président
	P. PERROT	Examinateurs
	P. VAST	Examinateurs
	P. LECLERCQ	Membre Invité

UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE .

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT DE SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD , CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE , KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL NORMAN, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, POUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LOMBARD Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.BACCHUS Pierre	Astronomie
M.BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M.BECART Maurice	Physique
M.BIAYS Pierre	Géographie
M.BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico chimie industrielle
M.BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M.CELET Paul	Géologie
M.CONSTANT Eugène	Physique Industrielle Electronique
M.CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.FAURE Robert	Mécanique
M.FOURET René	Physique
M.GABILLARD Robert	Radio-électricité-électronique
M.GLACET Charles	Chimie Organique
M.GONTIER Gérard	Mécanique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT J. Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

M. DEVRAINNE	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBERT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX CLaude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie(Sciences Appliquées)
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE CHARLES	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BOSCQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI MOnique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT PIerre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean - Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	pHysique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	E.U.D.I.L
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatiques (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A LA MEMOIRE DE MA FEMME

A LA MEMOIRE DE MA SOEUR

A MES PARENTS

A MON FRERE

Ce travail a été commencé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université d'ORAN sous la direction de Monsieur le Professeur VAST.

Je suis heureux de lui exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance de m'avoir guidé dans mes travaux et suscité mon intérêt pour la recherche.

Je remercie vivement Monsieur le Docteur LAZREG, Recteur de l'Université d'ORAN de l'aide qu'il m'a apportée par ses encouragements et sa sympathie qu'il m'a exprimée à plusieurs reprises.

Je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur le Professeur HEUBEL de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE de m'avoir fait profiter de toutes les possibilités qu'offre son laboratoire pour mener à bien cette étude. Je tiens également à le remercier d'avoir bien voulu présider le Jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur P.LECLERCQ pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner mon travail.

Je remercie très vivement Monsieur P.PERROT d'avoir bien voulu examiner mon travail en participant au Jury, ainsi que Monsieur BREMARD pour l'aide qu'il m'a fournie dans le réalisation des spectres U.V.

Madame GORREX a réalisé avec soin et dynamisme l'impression de cette thèse , je l'en remercie vivement.

Je n'aurais garde d'oublier mes camarades chercheurs et techniciens et plus spécialement Madame DEPORCQ-STRATMAINS Yves PARENT, et Ahmed SEMMOUD pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée et pour l'esprit d'équipe et d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

D'une façon générale, les eaux naturelles de l'Algérie sont caractérisées par un taux de salinité élevé. Dans certains cas, ces eaux se concentrent dans des bassins fermés et forment de grandes étendues d'eaux salées appelées SEBKHA.

En fonction du climat, ces dernières subissent une évaporation intense, qui les amènent pendant les mois chauds à un assèchement quasi complet.

Notre travail entre dans le cadre d'une étude programmée sur les phénomènes physico chimiques se produisant au sein de couches de sels apparaissant pendant la période sèche.

En effet, sous l'action de l'humidité en provenance du sol il peut se produire des migrations ioniques à l'intérieur de la masse saline et des terres avoisinantes ; ceci explique en particulier les phénomènes des efflorescences naturelles que l'on rencontre dans ces régions.

Une telle étude présente un intérêt certain, pour les problèmes concernant le désalement des sols et, en étudiant la migration ionique dans les tas de sel abandonnés à une atmosphère à humidité variable il est possible d'envisager une concentration naturelle locale, à la surface par exemple, d'ions nobles dont le coût d'extraction serait ainsi fortement abaissé.

INTRODUCTION

L'étude de l'humidification des sels minéraux n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'une étude approfondie.Les seules références bibliographiques traitent plus particulièrement les problèmes concernant le stockage des engrais et des sels industriels ainsi que leur prise en masse.

Nous nous sommes proposés d'étudier le cas des dépôts de sels naturels. Ce problème complexe comporte l'examen de nombreux ions et leur interaction en solution saturée.

Dans un but de simplification, nous nous sommes limités à l'étude de sels ne comportant pas d'hydrates. C'est pourquoi nous avons choisi les sels de potassium, et plus particulièrement le chlorure, le sulfate, le nitrate et l'iodure de potassium. Ce choix bien que non représentatif d'un état naturel permet d'étudier un éventail très large d'hygroscopicité. Nous avons été amenés d'ailleurs à faire le même travail sur le perchlorate de potassium pour tenter d'expliquer nos résultats.

Le comportement d'un sel unique soumis à une atmosphère hu-

mide fait l'objet du premier chapitre. Nous montrons que les lois habituellement utilisées pour déterminer les humidités retenues ne sont valables que pour des sels d'hygroscopicité moyenne.

Dans le second chapitre, nous avons considéré le cas de deux sels superposés en considérant une succession de strates suivant les valeurs croissantes et les valeurs décroissantes des produits de solubilité. Seul le premier cas a pu faire l'objet d'une étude reproductible. Le second, bien que correspondant au cas naturel, présente presque toujours un phénomène de séparation entre les couches salines. Nous avons pu mettre en évidence le comportement anormal de sels peu hygroscopiques en présence de sels très hygroscopiques.

Enfin dans une dernière partie nous avons essayé en débordant le cadre des sels de potassium que nous nous étions imposés, d'interpréter les interactions entre ions de même signe ou de signe contraire en solution à forte concentration. Ceci nous a permis de montrer que des méthodes spectrocopiques peuvent contribuer à l'étude de la variation des activités dans les solutions saturées et suppléer aux modèles habituellement utilisés pour les solutions à force ionique plus faible.

APPAREILLAGE ET METHODE

DE TRAVAIL

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Nous signalons que nous avons partagé l'ensemble de nos manipulations entre deux laboratoires d'équipement très différent. Ceci explique une certaine hétérogénéité dans notre expérimentation et les changements de norme arbitraires qui en découlent. Nous avons été également amenés à utiliser des produits chimiques R.P. d'origines diverses Prolabo, Carlo Erba, Merck.

Avant utilisation, ils sont systématiquement séchés à l'étuve à 110° - 150° puis broyés au mortier, tamisé et resséchés à l'étuve. Nous avons utilisé des cristaux de granulométrie correspondant aux ouvertures de mailles suivantes :

millimètre	ancienne désignation	AFNOR XII - 501 désignation (oct.68)
0,08 - 0,125	20 - 22	80 - 125
0,125 - 0,315	22 - 26	125 - 315
0,2 - 0,315	24 - 26	200 - 315
0,6 - 1	21 - 29	600 - 100

Nous avons réservé la granulométrie 125 - 315 AFNOR à notre étude systématique.

Les sels sont disposés pour humidification dans un réacteur en verre "pyrex" placé verticalement, il consiste en un tube de diamètre interne de deux centimètres ,fermé dans la partie basse par un disque en verre fritté de faible porosité de manière à ne pas gêner le passage de l'air humide. Un bouchon "Torion Sovirel" permet d'obturer la partie inférieure, le gaz vecteur arrivant par une canne de verre serrée par le bouchon Torion (fig. n° 1 a).

Les sels sont tassés, couche par couche contre le disque en verre fritté et sont pressés pendant la durée de la manipulation par un tampon en laine de verre maintenu par une canne de verre serrée dans un autre bouchon torion en haut du réacteur ; le gaz vecteur sort par ce tube de verre.
L'utilisation du verre pour le réacteur présente l'avantage de permettre de suivre visuellement l'évolution de la colonne de sels au cours des manipulations et d'éviter tout problème de corrosion. Par contre, nous n'avons pu obtenir dans tous les cas la résistance mécanique que nous aurait fournie un réacteur métallique ; ainsi certaines manipulations ont dû être éliminées par suite de phénomène de fractionnement de la colonne de sels étudiée , ainsi que nous le verrons plus loin.
Pendant toute la durée d'une manipulation, le réacteur est immergé dans un bain thermostaté à 20°C.

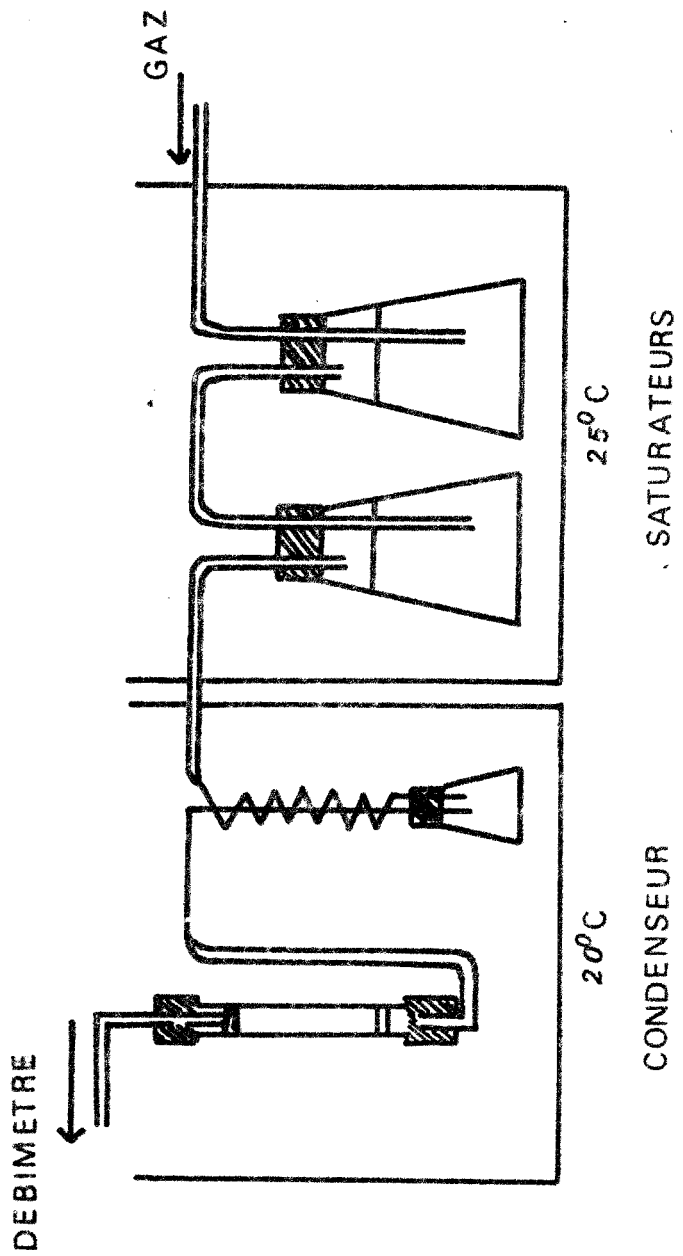


FIGURE 1b

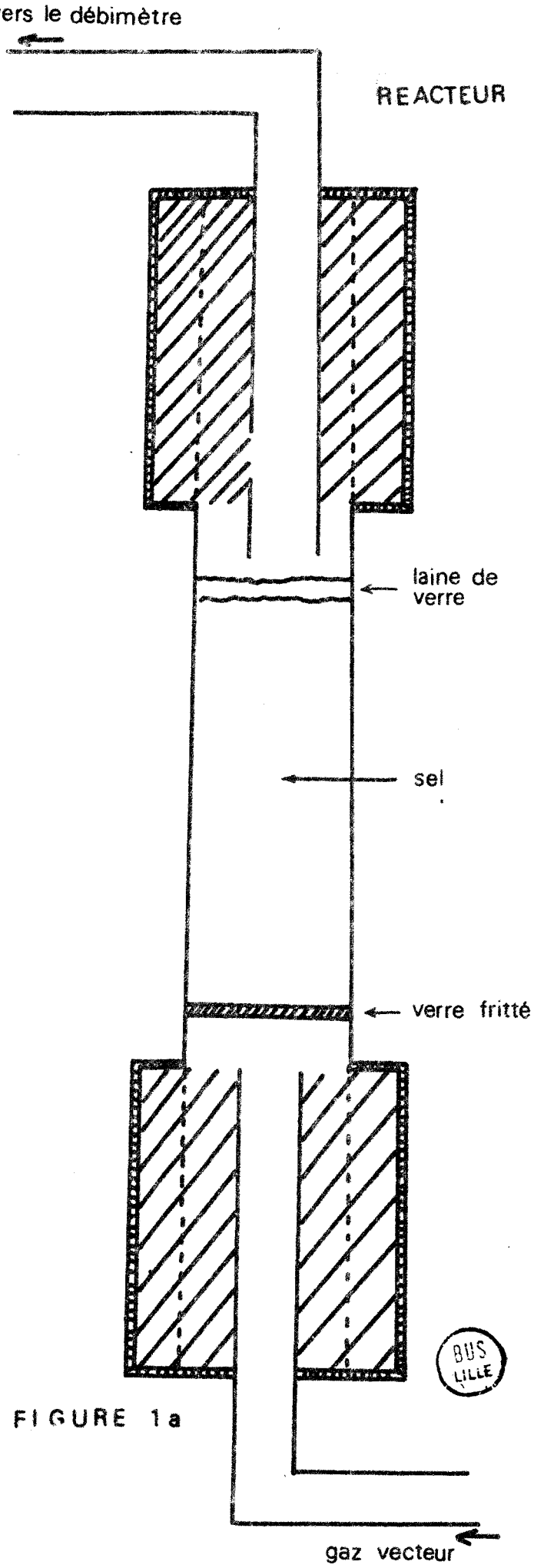


FIGURE 1a

BUS LILLE

Nous nous sommes inspirés d'un montage de P.LECLERCQ (1) pour le dispositif permettant de faire circuler l'air humide à travers notre colonne de sel (fig. n° 1b). La circulation d'air est contrôlée par un débitmètre différentiel à capillaire; il permet après étalonnage de mesurer le débit à 0,05 L/mn. Nous l'avons placé en fin de circuit gazeux, c'est à dire à la sortie du réacteur. L'air est humidifié par barbotage dans de l'eau maintenue à 25°C dans un deuxième bain thermostaté. Il perd son excès d'humidité dans un condenseur placé avec le réacteur dans le thermostat à 20°C, avant de traverser la colonne de sel.

La plus grande difficulté à surmonter a été l'obtention d'un débit constant. Pour la première partie de nos manipulations, nous avons utilisé un petit compresseur qui, grâce à un jeu de fuites, nous a permis d'obtenir des débits reproductibles et pratiquement sans dérive. Mais comme la perméabilité de notre colonne de sel varie en fonction de son humidification il était nécessaire d'ajuster de temps en temps le débit en cours de manipulation. Par la suite, nous avons utilisé une pompe doseuse à membranne qui injecte une quantité d'air connue, quelle que soit l'impédance de notre circuit gazeux. Un ballon de deux litres placé à la sortie de la pompe absorbe les fluctuations de pression dues à la conception de la pompe, et donne un débit continu.

Une manipulation est conduite de la façon suivante :

Après tarage, le réacteur est rempli par petites quantités de sels à étudier ; nous prenons grand soin à ce que le tassement soit le plus uniforme possible. Nous avons travaillé avec une hauteur constante de 10 cm de sel dans le réacteur. Les différentes tranches sont repérables grâce à une graduation extérieure. Après tarage, le réacteur ainsi préparé est pesé puis inséré dans le circuit gazeux. A la fin du temps d'humidification souhaité, nous le récupérons, le séchons soigneusement et nous le pesons. Nous connaissons ainsi la masse de sel et la masse totale d'eau absorbée. Nous fractionnons en-

suite la colonne de sel centimètre par centimètre, par grattage léger à la spatule. Chaque fraction est pesée, séchée puis repesée. Ceci nous donne la quantité d'eau absorbée par tranche de sel. Ensuite, on dose l'ensemble des différents éléments dans chaque fraction.

MÉTHODE ANALYTIQUE

Dosages

Nous avons eu à doser les ions I^-, Cl^-, SO_4^{--}, NO_3^-, et K^+.

. Pour les deux premiers, nous avons utilisé la méthode potentiométrique classique à l'aide d'une solution de $AgNO_3$ de titre connu.

. SO_4^{--} : méthode gravimétrique par $BaSO_4$ pour les fortes concentrations et pour les faibles concentrations, par méthode volumétrique à l'aide de $Pb(NO_3)_2$ en milieu eau-acétone avec de la dithizone comme indicateur coloré.

. NO_3^- : méthode de Dewarda

. K^+ : par absorption atomique.

Détermination des tensions de vapeur

Les tensions de vapeur des solutions doublement saturées de KI avec les divers sels étudiés n'étant pas connues à la température 20°C, nous avons été amenés à les déterminer. La solution doublement saturée des deux sels est introduite dans un ballon, puis refroidit dans l'air liquide de façon à diminuer la tension de vapeur du mélange. Après avoir fait le vide, nous dégazons la solution en alternant chauffage, refroidissement et

vide. Ensuite, le ballon est mis dans un bac thermostaté à 20°C ± 1°C.

Lorsque l'équilibre est atteint, quarante huit heures environ, nous lisons la dénivellation du mercure dans le manomètre à l'aide d'un cathétomètre gradué au 1/20ème de millimètre.

Nous avons déterminé de la même manière la tension de vapeur de la solution saturée de $KClO_4$ à 20°C.

ETUDE DE L' HUMIDIFICATION

D'UNE COLONNE DE SEL

A notre connaissance, peu de travaux ont porté sur ce sujet. En dehors du travail de P.LECLERCQ (1) qui a étudié la répartition de l'eau le long d'une colonne, seule l'étude de la fixation totale d'eau sur une masse de sel a été abordée [(2) à (7)]. Pour résumer les résultats de ces auteurs, il apparait que la quantité d'eau fixée par unité de temps par un sel en phase solide cristallisée est proportionnelle à :

. la surface des cristaux en contact avec l'air humide
. la différence entre la pression de vapeur partielle de l'eau pure et celle de la solution saturée du sel considéré .

D'autres facteurs tels que :

. la température de dessication préalable du sel
. la température d'humidification
. les conditions de renouvellement de l'air humide jouent un rôle plus ou moins important.

Nous voyons immédiatement qu'il est préférable de maintenir constants ces différents paramètres au cours d'une telle étude si l'on désire une bonne reproductibilité de mesures. Nous avons choisi une température de 20°C, et deux débits : 7 L/H et 4,5 L/H, mesurés avec une précision de 1%.
Selon nous, d'autres facteurs difficilement évaluables sont à considérer tels que le mode de fixation des molécules d'ions à la surface des cristaux, l'influence des défauts de surface et la chaleur de dissolution du sel qui peut entrainer des variations de la température au sein des réacteurs.

En effet, nous avons pensé que des absorptions anormalement élevées d'eau (comme nous le verrons plus loin) par des sels très hygroscopiques à chaleur de dissolution endothermique (KI) pouvaient s'expliquer par un abaissement de la température au coeur du réacteur. Des mesures de température au cours

de toute une manipulation ont montré que ce phénomène pouvait être négligé.
De même l'influence de la position du réacteur n'a aucune importance. Des expériences identiques faites avec un réacteur soit horizontal soit vertical, avec arrivée de l'air humide soit par le haut, soit par le bas, ont donné les mêmes résultats.

Selon l'ensemble des données bibliographiques citées précédemment, il nous est possible de calculer la quantité d'eau fixée par les sels.

1) *Détermination théorique de la masse d'eau totale absorbée par un sel.*

La masse d'eau m contenue dans un litre d'air dont la tension de vapeur saturante est f_0 à la température T_{20} = 293°K est égale à :

$$m = \frac{18}{22,4} \cdot \frac{f_0}{760} \cdot \frac{T_0}{T_{20}}$$

et pour un volume V d'air traversant ce sel, cette masse M_0 est de

$$M_0 = \frac{18 \cdot f_0}{22,4 \cdot 760} \cdot \frac{T_0}{T_{20}} \quad V$$

Lorsque ce volume d'air traverse le sel considéré, la tension de vapeur f_0 tombe à la valeur f_s de la solution saturée de ce sel enrobant chaque cristal. La masse d'eau M_s restant dans le gaz est donc :

$$M_s = \frac{18}{22,4 \cdot 760} \cdot \frac{T_0}{T_{20}} \cdot f_s \; V$$

et la masse d'eau fixée M sur le sel est alors :

$$M = M_o - M_s = \frac{18}{22,4 \cdot 760} \cdot \frac{T_o}{T_{20}} (f_o - f_s) V$$

Introduisons m dans cette relation, en multipliant le numérateur et le dénominatuer par f_o , il vient :

$$M = mV \frac{f_o - f_s}{f_o} \qquad (1)$$

avec

$$m = \frac{18}{22,4} \cdot \frac{f_o}{760} \cdot \frac{T_o}{T_{20}} = 0,0172 \ g/L$$

Nous remarquons que selon ce calcul, la fixation d'eau sur une colonne est proportionnelle au débit. De ce fait des manipulations faites avec des débits constants mais différents seront comparables entre elles.

2) *Quantité d'eau totale retenue par KNO_3, KCl, KI, K_2SO_4 et $KClO_4$*

Les tableaux ci dessous donnent les quantités d'eau fixée par KNO_3 et KCl pour différents temps de passage d'air humidifié. La longueur de la colonne est de 9 centimètres.

KNO_3 - débit 4,5 L/H $\qquad f_o - f_s = 0,95$ mm Hg (1)

TEMPS HEURES	72	120	144
valeurs calculées en grammes	0,29	0,49	0,59
valeurs mesurées en grammes	0,24	0,47	0,58

KCl - débit 7L/H $f_o - f_s = 2,49$ (1)

TEMPS HEURES	24	48
valeurs calculées en grammes	0,40	0,81
valeurs mesurées en grammes	0,41	0,83

Compte tenu de la différence des débits, nos résultats sont identiques à quelques pour-cent près à ceux de LECLERCQ.

3) *Application à l'étude de l'humidification de quelques sels de potassium*

Notre projet initial était l'étude de sels naturels. Comme nous avions volontairement éliminé ceux présentant des hydrates, nous nous sommes limités aux chlorures, sulfates , nitrates et bien entendu aux iodures. Le nitrate et le chlorure de potassium ayant déjà été étudiés par LECLERCQ (1) il nous a semblé interessant de reprendre en partie ses travaux, ne serait ce que pour contrôler notre méthode de travail. Nous avons retrouvé une reproductibilité de ses mesures avec notre appareillage, pour des colonnes de sels de KCl étudiées dans des conditions similaires.

Pour le nitrate de potassium, nous avons travaillé avec un débit de 4,5 L/H au lieu de 7L/H. Les résultats concordent également avec ceux de LECLERCQ pour des colonnes de même longueur. Par contre, si nous prenons des épaisseurs de sels variables, il apparait que , contrairement à notre attente, la quantité d'eau fixée est fonction de la longueur de la colonne.

Prenons l'exemple de KNO_3 traversé pendant 72 heures par un courant d'air humide à 4,5 L/H. La quantité théorique d'eau fixée suivant la loi de l'humidification est de 0,29 g. (tableau ci dessous et figure n° 2).

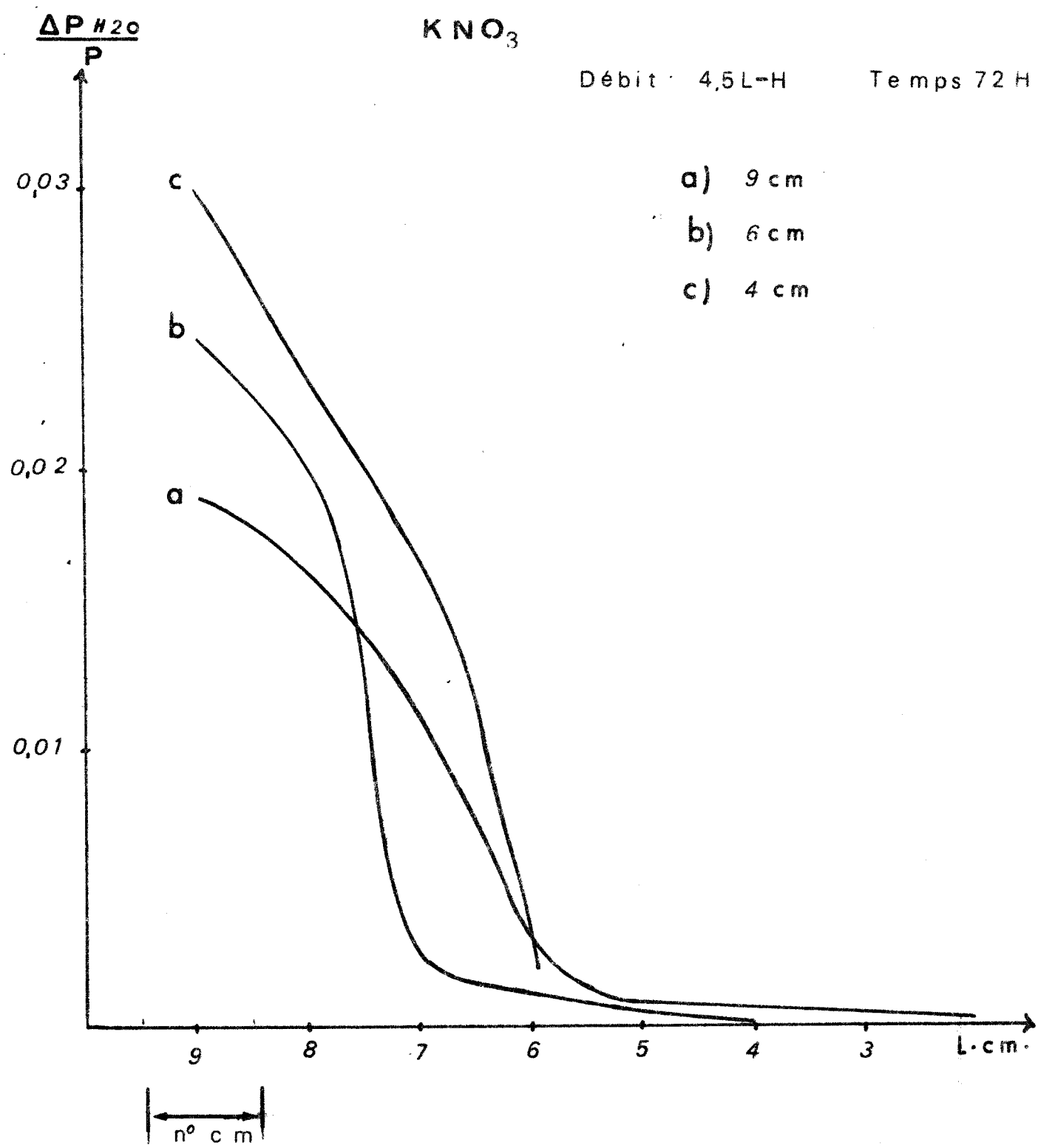


FIGURE 2

BUS LILLE

Epaisseur de sel en centimètre	2	4	6	9
Quantité d'eau fixée en grammes	0,36	0,28	0,22	0,24

Dans le cas de KCl nous avons noté pour des temps variables les quantités fixées.

Temps	24		48		72		100		174	200
longueurs (cm)	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3	3
quantité d'eau fixée	0,45	0,33	0,80	0,55	1,2	0,85	2,1	1,08	2,55	2,90
quantité théorique.	0,26		0,52		0,78		1,08		1,90	2,16

Il semble qu'une faible épaisseur de sel tend à fixer une quantité d'eau supérieure à la quantité théorique.

Considérons maintenant le cas de l'iodure de potassium. Nous avons étudié ce sel avec deux débits d'air humide. Les tableaux ci-après donnent la quantité d'eau fixée dans diverses conditions.

débit = 4,5 L/H $(f_o - f_s) = 5,63$ (8)

TEMPS HEURES	12	24	48
valeurs calculées en grammes	0,29	0,58	1,16
valeurs mesurées en grammes	0,30	0,60	1,12

Débit 7L/H

TEMPS HEURES	3	4	16H30	17H20	24H
valeurs calculées en grammes	0,11	0,22	0,62	0,65	0,9
valeurs mesurées en grammes	0,27	0,39	0,65	0,63	1,51

La masse d'eau fixée correspond bien à la quantité attendue si le temps d'humidification n'est ni trop faible ni trop grand, et la colonne de KI suffisamment longue. Ces temps limites sont fonction du débit.

Dans les premières heures, le sel absorbe plus d'eau que prévu puis la quantité d'eau fixée suit la loi théorique. Pendant ce temps nous pouvons remarquer que la phase humide monte le long de la colonne. Au bout de 22 heures environ à 7 L/H et 48 heures à 4,5L/H, un nouveau phénomène apparait. L'ensemble des manipulations donne des résultats non reproductibles et de nombreuses gouttes de solution apparaissent le long des parois du réacteur à la fois dans le sel et au dessus de celui-ci.Des expériences arrêtées juste avant l'apparition de cette phase liquide montrent que la quantité d'eau est répartie uniformément le long de la colonne de KI. Nous verrons plus loin l'importance de cette remarque. L'iodure de potassium diffère également des autres sels étudiés par LECLERCQ (1). Si nous considérons le rôle de la granulométrie pour des temps de 6 heures avec un débit de 7L/H la quantité d'eau fixée est plus grande pour une granulométrie plus fine et n'atteind la valeur théorique que pour une granulométrie de 0,6 - 1 mm (fig. N° 3).
Nous voyons que KI se comporte de façon différente de KNO_3 et KCl. Il est vrai que la différence $f_\theta - f_s$, égale à 5,63 mm Hg est beaucoup plus grande que celles de KNO_3 et KCl qui valent respectivement 0,95 et 2,49 mm Hg.

Il est évident de voir le comportement d'un sel très

K I

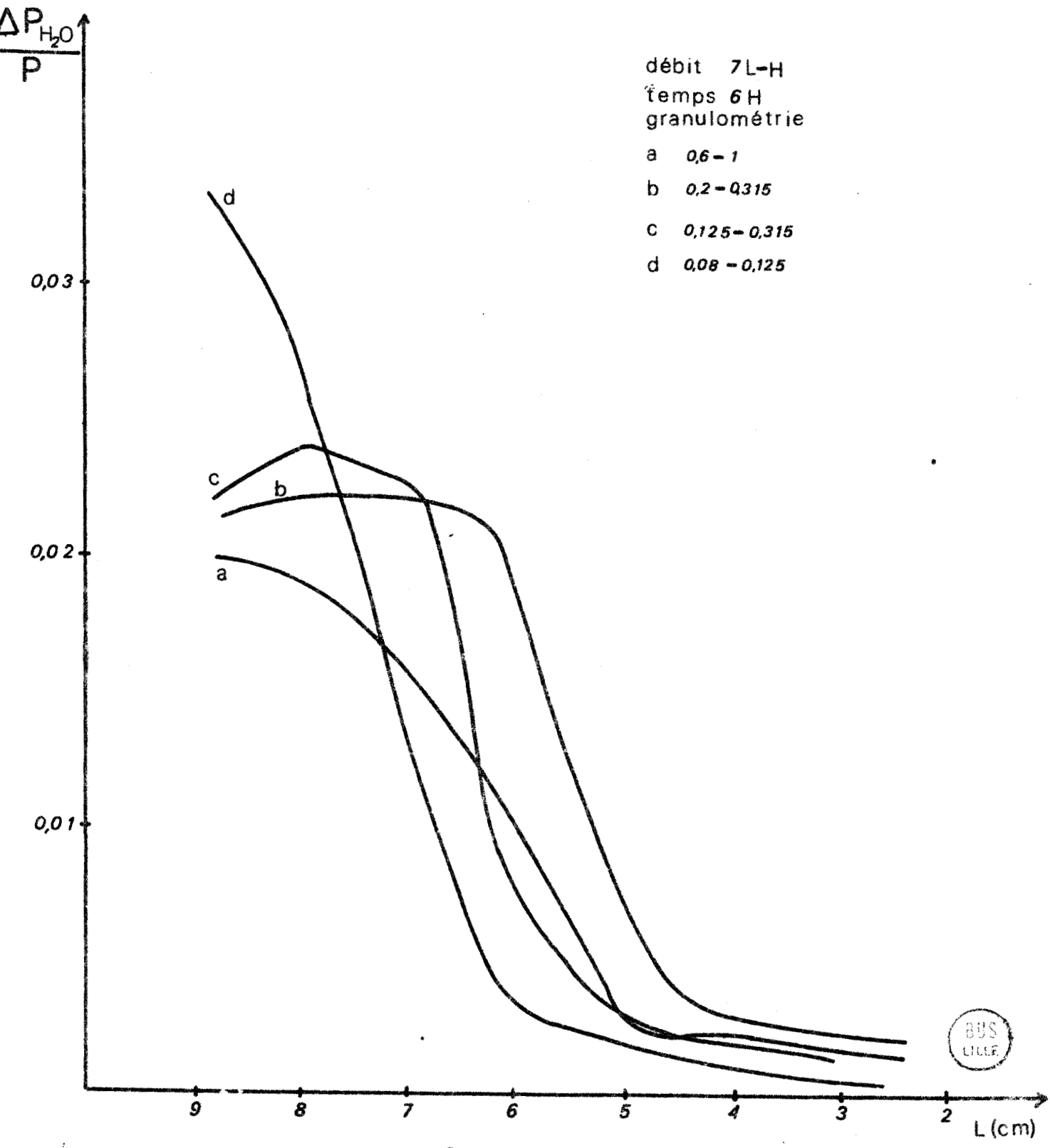


FIGURE 3

BUS LILLE

peu hygroscopique comme K_2SO_4 , en effet pour celui-ci $f_0 - f_S$ est égale à 0,43 mm Hg (9). Pour avoir une quantité appréciable d'eau absorbée, le temps d'humidification doit être très grand. Pour 96 heures ,nous devons avoir avec un débit de 7L/H , 270 mg d'eau fixée. Nous ne trouvons que 60 mg et les premieres traces d'eau fixées ne sont décelables qu'au bout de deux jours.

Bien qu'au départ, le perchlorate de potassium ne rentre pas dans le cadre de notre travail il nous est apparu interessant de vérifier si l'humidification était également négligeable pour ce sel. Nous n'avons pas pu détecter de fixation d'eau sur une colonne de $KClO_4$ après 8 jours de passage d'air humide à 7 L/H , alors que nous pouvions en attendre 60 à 120 mg à 7L/H, $f_0 - f_S$ étant égal à une valeur comprise entre 0,05 et 0,1

REPARTITION D'EAU ABSORBEE LE LONG DE LA COLONNE DE SEL

Les figures N° 4.5.6 donnent la répartition de l'eau le long de la colonne à humidifier pour KI , KNO_3 et KCl. Nous n'avons pas représenté le cas de K_2SO_4, les masses retenues étant très faibles. Chaque courbe représente l'enveloppe d'une série de points représentant des tranches de un centimètre dont les masses de sel sont pratiquement identiques. La graduation en abscisse représente le numéro de la tranche exprimé en 1er 2ème ... et $n^{ième}$ centimètre.

Nous remarquons que pour le chlorure de potassium nous retrouvons le même type de courbes que celles données par LECLERCQ (1) bien que la progression de l'eau se fasse plus rapidement dans nos échantillons. Plusieurs remarques peuvent être faites :

Au début de l'humidification l'eau se fixe au début de la

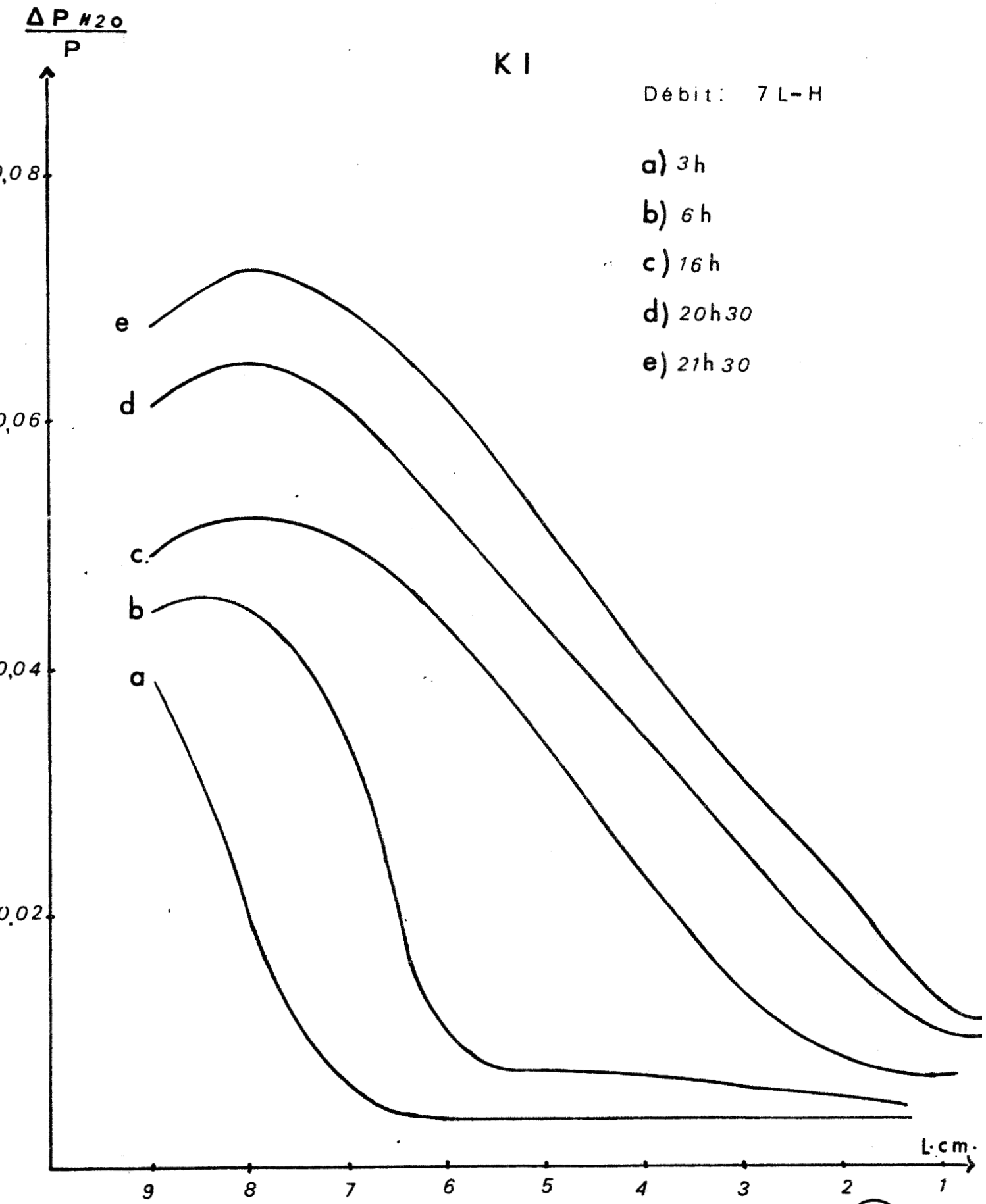


FIGURE 4

BUS LILLE

KNO_3

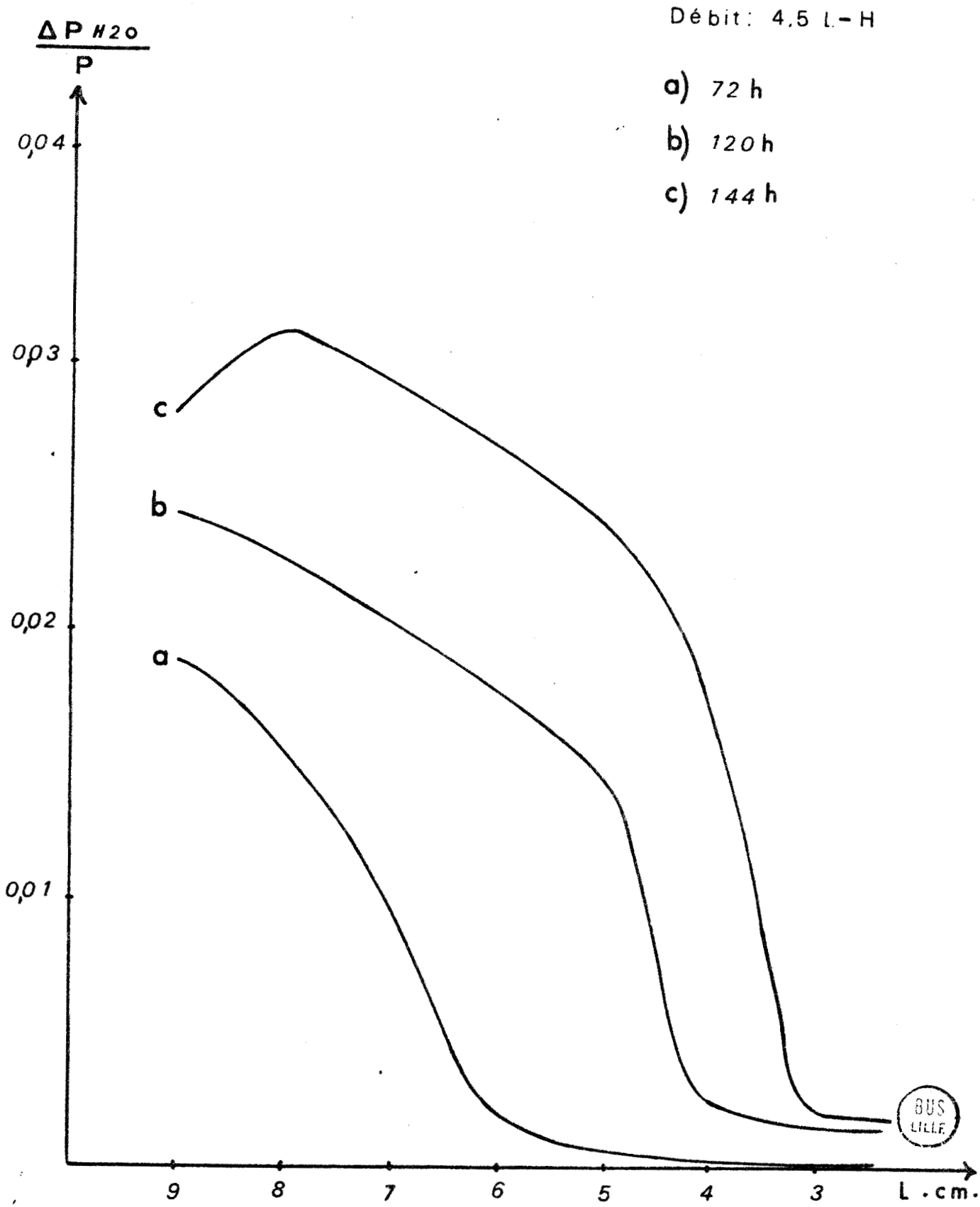
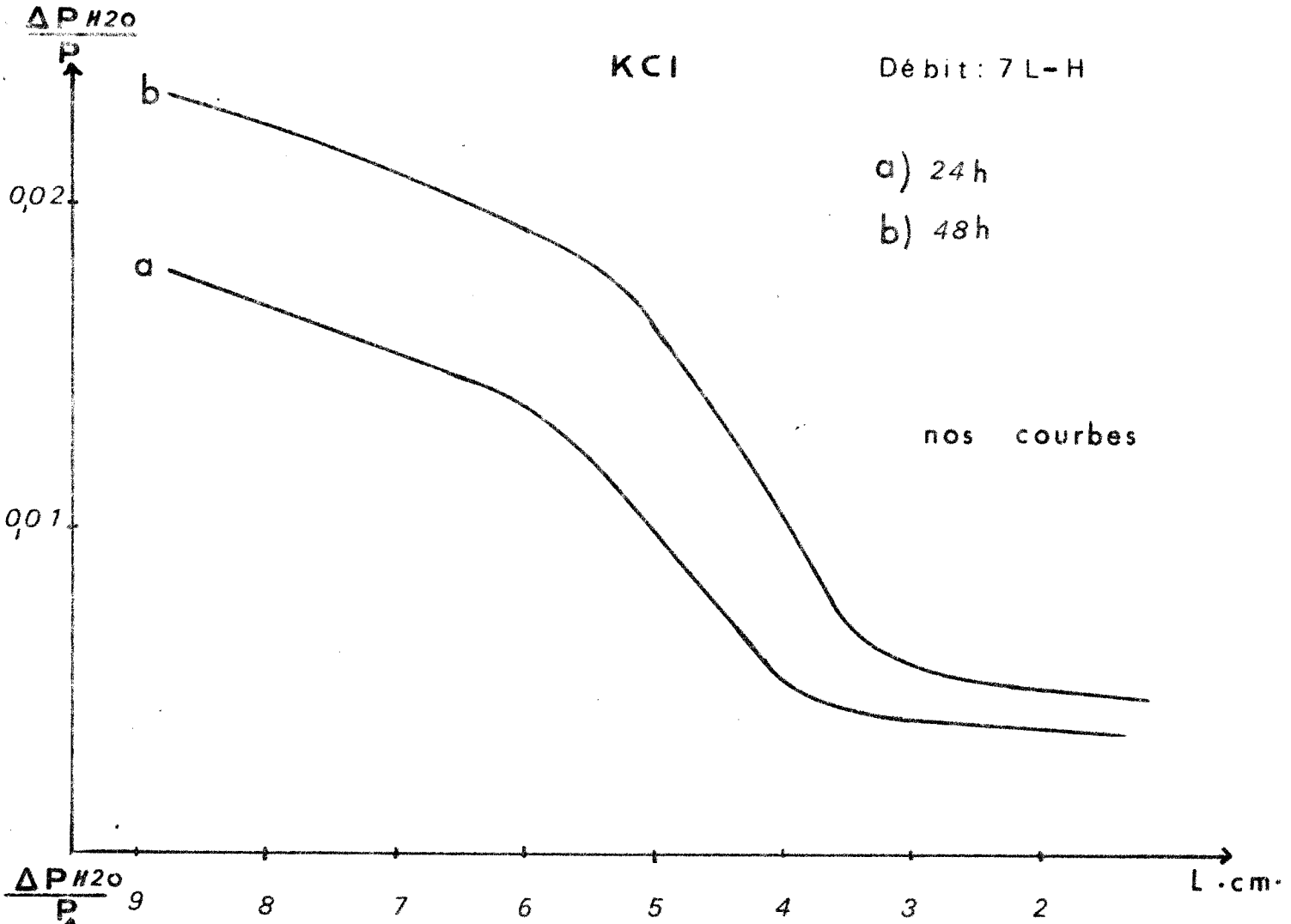


FIGURE 5



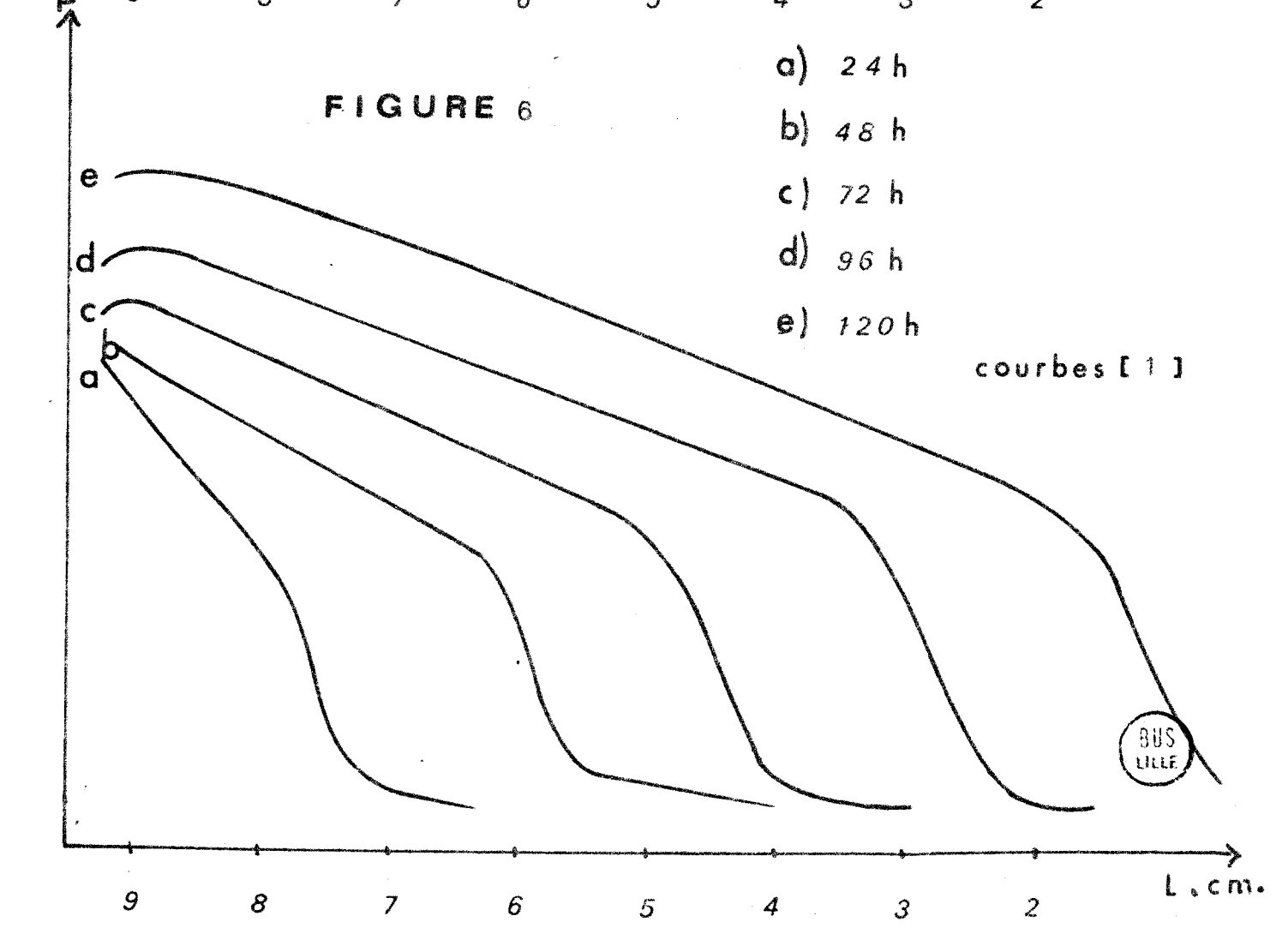


FIGURE 6

BUS LILLE

colonne, la teneur en eau diminuant très rapidement, puis après un temps variable selon la nature du sol, un maximum d'absorption apparait à un centimètre environ du début de la colonne et on note la progression d'un front liquide vers l'extrémité du réacteur.
Nous retrouvons le même phénomène pour KNO_3 et KI. Bien entendu l'absorption d'eau sur K_2SO_4 et $KClO_4$ est très faible et il est difficile de mesurer avec précision la quantité d'eau fixée par centimètre d'épaisseur. On peut dire néanmoins que l'eau se répartit sur toute la longueur de la colonne avec un maximum dans le premier centimètre . Dans le cas de KI, on remarque que le déplacement de la phase liquide est le plus rapide, et au bout de quelques heures on note un "asséchement" du début de la colonne. Un examen au microscope montre alors l'apparition de nombreux micro cristaux, séparables d'ailleurs après séchage au tamis 0,125. Il apparait donc qu'une partie de la solution recristallise.
Lorsque le front liquide atteint l'extrémité du réacteur des gouttelettes apparaissent çà et là, et ainsi que nous l'avions déjà signalé, nous obtenons un état où les mesures d'absorption d'eau ultérieures deviennent incohérentes et non reproductibles.

ESSAI D'INTERPRETATION

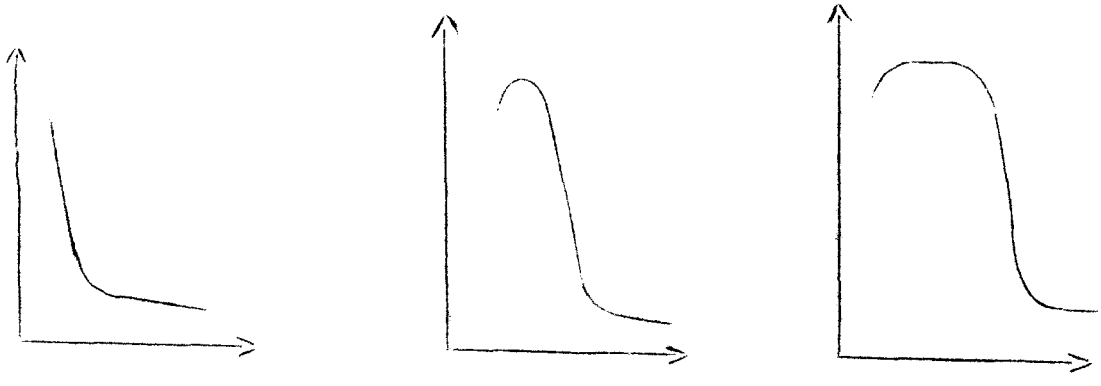
Nous voyons que les sels de potassium étudiés se répartissent en trois classes :

- Les peu hygroscopiques $f_o - f_s \lesssim 0,5$ mm Hg
- les hygroscopiques moyens $0,5 \leq f_o - f_s < 5$ mm Hg
- Les très hygroscopiques $f_o - f_s \gtrsim 5$ mm Hg

Pour les sels d'hygroscopicité moyenne, il semble suivant nos résultats, ainsi que ceux de (1) que la loi théorique de fixation d'eau proportionnelle à $f_o - f_s$ soit pratiquement suivie, si la masse de sel est suffisante. Si nous avons un sel peu hygroscopique, la fixation d'eau est inférieure à la valeur théorique, si par contre nous avons un sel très hygroscopique,

il aura tendance à fixer plus d'eau que la valeur théorique, en particulier pour de faibles masses salines.

Lorsque l'on considère des colonnes de sel de 9 à 10 cm de longueur, nous avons successivement, pour des temps d'humidification inférieurs à 50 H - 200 H suivant l'hygroscopicité et le débit de l'air humide, une répartition de l'eau fixée suivant l'un des trois schémas :



répartition type 1 — répartition type 2 — répartition type 3

La répartition correspondant au schéma 1 a une durée de vie très courte pour KI, de l'ordre de deux à quatre heures. Pour les sels moyennement hygroscopiques, cette durée est comprise entre 24 et 100 heures. Quant au composé très peu hygroscopique, nous n'avons jamais pu dépasser ce stade. Nous avons en plus noté que pendant cette phase le sel est légèrement humidifié sur toute sa longueur.

La répartition selon le schéma 2 correspond à l'apparition d'une solution saturée, entraînée progressivement par le courant gazeux.

Lorsque la solution saturée a parcouru toute la masse de sel, on obtient une répartition correspondant au schéma 3. A ce moment, nous avons remarqué dans la plupart des cas que l'eau absorbée est beaucoup plus grande que celle attendue. Ceci ex-

plique selon nous, ainsi que nous l'avions déjà signalé, que pour un temps fixe les colonnes de sel ont tendance à fixer plus d'eau qu'elles sont plus courtes. C'est ce que nous avons déjà signalé à propos de KNO_3 page n° 11 et fig. n° 2. Nous voyons donc que nous ne pouvons comparer des manipulations faites que sur des épaisseurs de sels identiques.

Pour confirmer l'existence de ces trois classes de sels dépendant de la valeur de $f_e - f_s$, nous avons humidifié KI dans des conditions telles que cette différence soit inférieure à 0,5 mm de Hg. A cette fin, le réacteur, immergé toujours à 20°C, reçoit de l'air humide ayant préalablement traversé un réfrigérant, dont la température était choisie de manière à ce que la pression partielle de l'eau soit supérieure de 0,2 à 0,3 mm à celle de la tension de vapeur de la solution saturée de KI à 20°C.

Le comportement de KI fut très proche de celui de K_2SO_4. Au bout de 48 heures, avec un débit de 4,5 L/H, nous n'avions pas dépassé, voir même atteint la fixation correspondant au schéma 1, alors que dans les conditions habituelles nous devions avoir atteint la séparation suivant le schéma 3. L'humidité était uniformément répartie sur la colonne de KI compte tenu de l'imprécision des mesures. Deux expériences faites avec des temps de 24 heures et de 48 heures ont montré une humidification très peu différente l'une de l'autre, 0,067 et 0,070 g. Aucune phase liquide, bien entendu, n'était apparue. La quantité d'eau fixée ne correspond plus à la loi faisant intervenir $f_e - f_s$.

Nous pensons interpréter l'ensemble de nos résultats de la façon suivante :

Un sel en présence d'une atmosphère humide absorbe dans un premier temps l'humidité par chimisorbtion ; puis une partie du sel se dissout à la surface de chaque cristal et nous

voyons apparaître une solution saturée. Celle-ci est ensuite entrainée par le courant gazeux.

La première fixation n'est pas régie par la loi théorique faisant intervenir la tension de vapeur de la solution saturée, puisque celle -ci n'existe pas encore mais elle dépend de la nature des ions présents et de l'état physique de la surface, suivant la solubilité du sel. L'apparition de la solution saturée entourant chaque cristal sera plus ou moins rapide.
Lorsque celle-ci sera formée nous aurons une absorption d'eau proportionnelle à la différence $f_o - f_s$. Ceci permet d'expliquer les résultats obtenus avec K_2SO_4 et $KClO_4$, où la solution saturée n'apparait jamais pendant le temps de manipulation, portant sur plusieurs jours.

Pour KI nous avons noté que, après que la solution saturée commence à progresser dans la colonne, un séchage partiel de la partie inférieure se produit en même temps qu'une recristallisation. Ceci peut s'expliquer si l'on suppose que la transition entre les deux états : eau chimisorbée et solution saturée passe par une solution sursaturée. Ceci permet sans doute d'expliquer que pour ce sel, l'influence de la granulométrie est importante pour la fixation de l'eau dans les premières heures (fig. n° 3). Un argument pour cette hypothèse tient au fait que l'ion I^- par sa granulométrie , tend à destructurer l'eau, ceci est d'autant plus important que la température est plus basse.

Une autre preuve peut être amenée par l'étude par A.E.D et A.T.D des sels humides. Pour K_2SO_4 , $KClO_4$ et KCl le départ de l'eau se fait en un seul pic qui se termine vers 100°C. Par contre pour KI, en dehors d'un pic vers 135°C correspondant à l'évaporation de la solution saturée et d'un autre à 100°C correspondant au départ de l'eau libre, il apparait vers 60°C une série de pics endothermiques dont le nombre et la surface semble dépendre de la granulométrie, de l'état physique de surface

(cristaux boryés ou non) et du temps d'humidification des cristaux étudiés.
Bien entendu, KI sec ne présente aucun changement de phase dans ce domaine de température. Nous voyons que le comportement de KI humide est différent d'un autre sel de potassium étudié. Nous pensons que les pics vers 60°C peuvent être reliés à la première chimisorbtion de l'eau sur KI correspondant à une destructuration de l'eau. Une étude plus poussée dans ce domaine permettrait sans doute d'expliquer les fortes hygroscopicités de certains sels secs en l'absence des traces d'eau permettant l'obtention d'une solution saturée, à la surface des cristaux.

Par ailleurs, la présence de KI, même en faible quantité doit perturber normalement le comportement d'autres sels, même s'ils sont très peu hygroscopiques. C'est ce que nous avons voulu vérifier.

ETUDE DE L'HUMIDIFICATION D'UNE

COLONNE CONSTITUEE DE DEUX SELS

Nous avons préféré étudier l'humidification de deux sels superposés plutôt qu'un mélange plus ou moins homogène de ces sels. En effet, nous avons pensé que les phénomènes de mélange au niveau de la séparation, les transports de solution entraînée par un courant d'air, et les influences réciproques des sels par variation de la tension de vapeur d'eau f_s de leur solution saturée seraient ainsi accessibles à l'expérimentation.

Comme nous avons restreint notre étude à cinq sels, les combinaisons suivantes contenant KI étaient possibles :

KI - KCl	KCl - KI
KI - KNO_3	KNO_3 - KI
KI - K_2SO_4	K_2SO_4 - KI
KI - $KClO_4$	$KClO_4$ - KI

Les systèmes KNO_3 - KI , $KClO_4$ - KI n'ont pu être étudiés en détail, du fait de la dislocation entre les deux sels dès 4 à 6 heures d'humidification. L'écartement entre les deux colonnes atteignant 2 à 3 mm, se reforme toujours même après resserrage de la colonne. Nous avons néanmoins réussi deux séries de manipulations concernant les systèmes KCl - KI et K_2SO_4- KI .

Pour toutes les expériences , nous avons procédé comme suit :

Le premier sel est tassé sur une épaisseur de deux centimètres. Nous nous arrangeons pour que la surface soit bien plane et perpendiculaire à l'axe du réacteur. Le second sel est ajouté couche par couche de manière à avoir une épaisseur compacte totale de 8 à 10 centimètres.

Comme précédemment, le réacteur est pesé avant et après humidification et ensuite les sels sont récupérés tranche par tranche. Les ions I^-, SO_4^{--} , et Cl^- entraînés dans les autres

sels sont dosés après détermination de l'humidité retenue par celle-ci.

1) *Détermination théorique de la masse d'eau totale absorbée par l'ensemble des deux sels.*

LECLERCQ (1) après l'étude de plusieurs couples d'hygroscopicité assez proche a conclu que la quantité d'eau fixée était proportionnelle à la différence $f_o - f_{ds}$ où f_{ds} représente la tension de vapeur de la solution doublement saturée, par les deux sels constituant la colonne.

De façon générale f_{ds} est plus petit que chacune des deux tensions de vapeur correspondant aux deux solutions saturées par chacun des sels.

En reprenant la loi générale de fixation de l'eau nous pouvons écrire que la masse d'eau totale fixée est égale à :

$$M = mV \frac{(f_o - f_{ds})}{f_o} \qquad \text{formule (1)}$$

2) *Détermination expérimentale de la quantité totale d'eau.*

Les tableaux ci après donnent les valeurs théoriques et expérimentales pour les systèmes KI en amont avec KCl, KNO_3, K_2SO_4 et $KClO_4$.

f_{ds}	Sels		24H	48H	72H
11,70	KI - KCl	M exp M cal	0,64 0,61	1,27 1,22	1,64 1,83
11,75	KI-KNO_3	M exp M cal	0,58 0,60	1,20 1,20	1,55 1,80

f_{ds}	sels		24 H	48H	72H
11,80	$KI-K_2SO_4$	M exp	0,85	1,25	1,67
		M cal	0,60	1,20	1,80
11,90	$KI-KClO_4$	M exp	0,554	0,88	2,01
		M cal	0,58	1,17	1,74

De façon globale, nos résultats expérimentaux ne sont pas en parfait accord avec la quantité attendue d'eau fixée.

Si maintenant, comme le sel le plus hygroscopique est le premier traversé par le courant d'air humide, nous supposons qu'une solution saturée de KI se forme très vite (ainsi que nous l'avons vu pour le sel seul) dès la sortie des deux centimètres d'iodure de potassium, la pression partielle de vapeur d'eau doit être égale à la tension de vapeur de la solution saturée en KI : f_{sKI} .

La quantité totale d'eau fixée M' peut être déterminée en considérant la somme de la masse M_1 d'eau fixée par KI seul

$$M_1 = mv \frac{f_o - f_{sKI}}{f_o} \qquad \text{formule (1')}$$

et la masse M_2 fixée par le deuxième sel traversé par de l'air contenant de la vapeur d'eau à la pression partielle f_{sKI}

$$M_2 = mv \frac{f_{osKI} - f_{ds}}{f_{sKI}}$$

soit la masse totale d'eau

$$M' = M_1 + M_2 = mV \left[\frac{f_o - f_{sKI}}{f_o} + \frac{f_{sKI} - f_{ds}}{f_{sKI}} \right] \qquad \text{formule (2)}$$

On remarque que les valeurs trouvées à partir de (2) sont très voisines de celles obtenues à partir du calcul effectué à l'aide de la formule (1) pour l'ensemble des couples de sels,

voir tableau ci dessous établi pour un débit de 4,5 l pendant 24 heures.

COUPLE DE SEL	KI KCl	KI KNO_3	KI K_2SO_4	KI $KClO_4$
calculé à partir de la formule (1)	0,61	0,60	0,60	0,58
fixé sur KI supposé seul	0,59	0,59	0,59	0,59
fixé dans le 2ème sel supposé seul après KI	0,030	0,025	0,015	0
calculé à partir de la formule (2)	0,62	0,61	0,60	0,59

A partir de ces résultats nous voyons que lorsque le 1er sel est un sel très hygroscopique il est impossible de déterminer si la masse d'eau fixée sur l'ensemble des deux sels dépend de l'apparition d'une solution doublement saturée, ou si elle ne dépend que du premier sel.

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'absorption de l'eau nous avons étudié la répartition de l'eau le long de la colonne et les phénomènes de migrations d'ions qui accompagnent l'humidification.

3) *Répartition de l'eau le long des colonnes formées de deux sels*

Les figures n°7,8,9a,9b,10 montrent comment se répartit l'eau pour différents systèmes comportant KI.

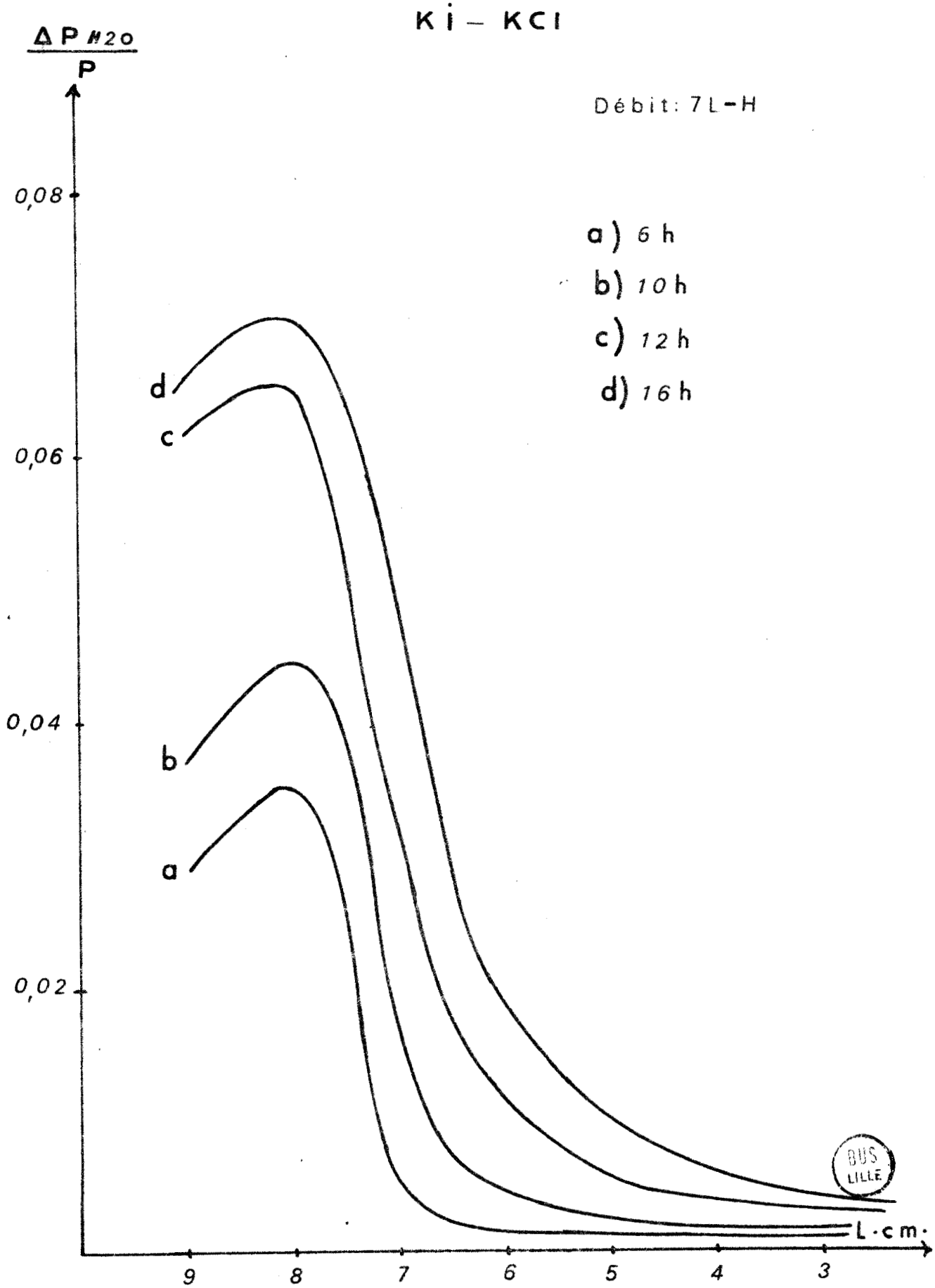

Ki – KCl
ΔP H2O / P
Débit: 7 L-H
a) 6 h
b) 10 h
c) 12 h
d) 16 h
0,08
0,06
0,04
0,02
d
c
b
a
L·cm·
9
8
7
6
5
4
3
BUS LILLE

FIGURE 7

KI - KNO_3

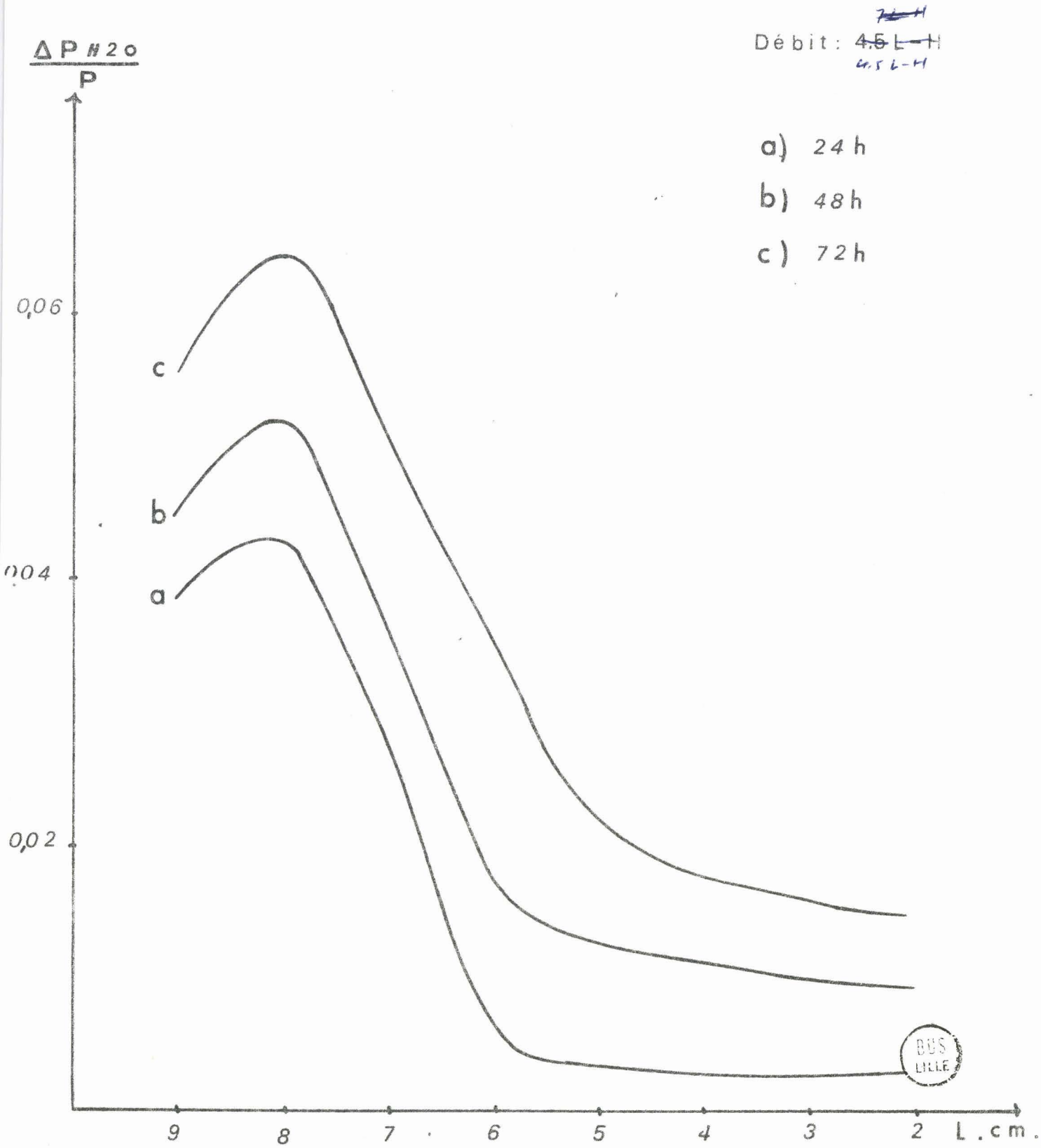


FIGURE 8

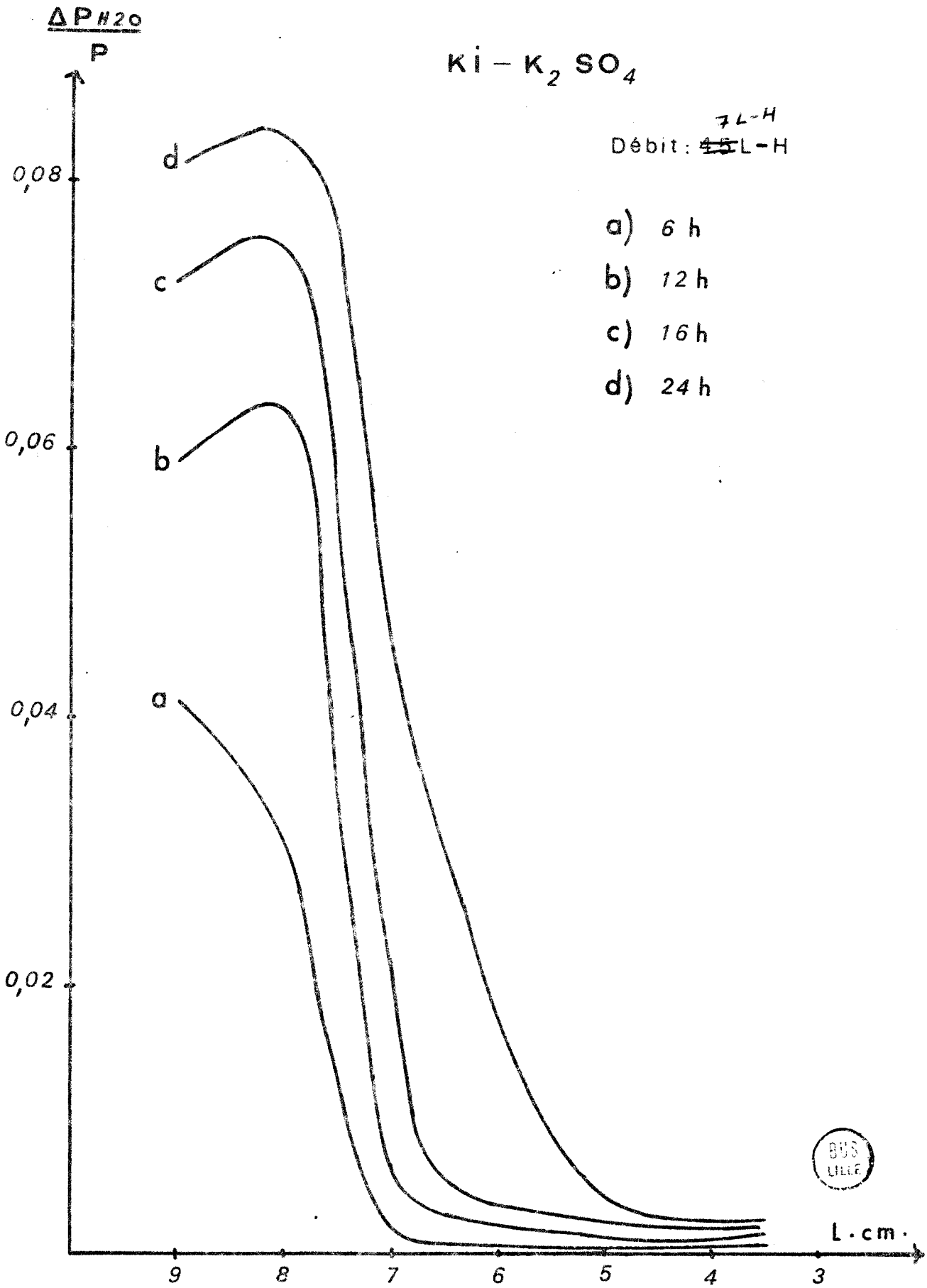

ΔP H2O / P
Ki – K2 SO4
Débit : 7 L-H
a) 6 h
b) 12 h
c) 16 h
d) 24 h
0,08
0,06
0,04
0,02
a
b
c
d
9
8
7
6
5
4
3
L · cm ·

FIGURE 9a

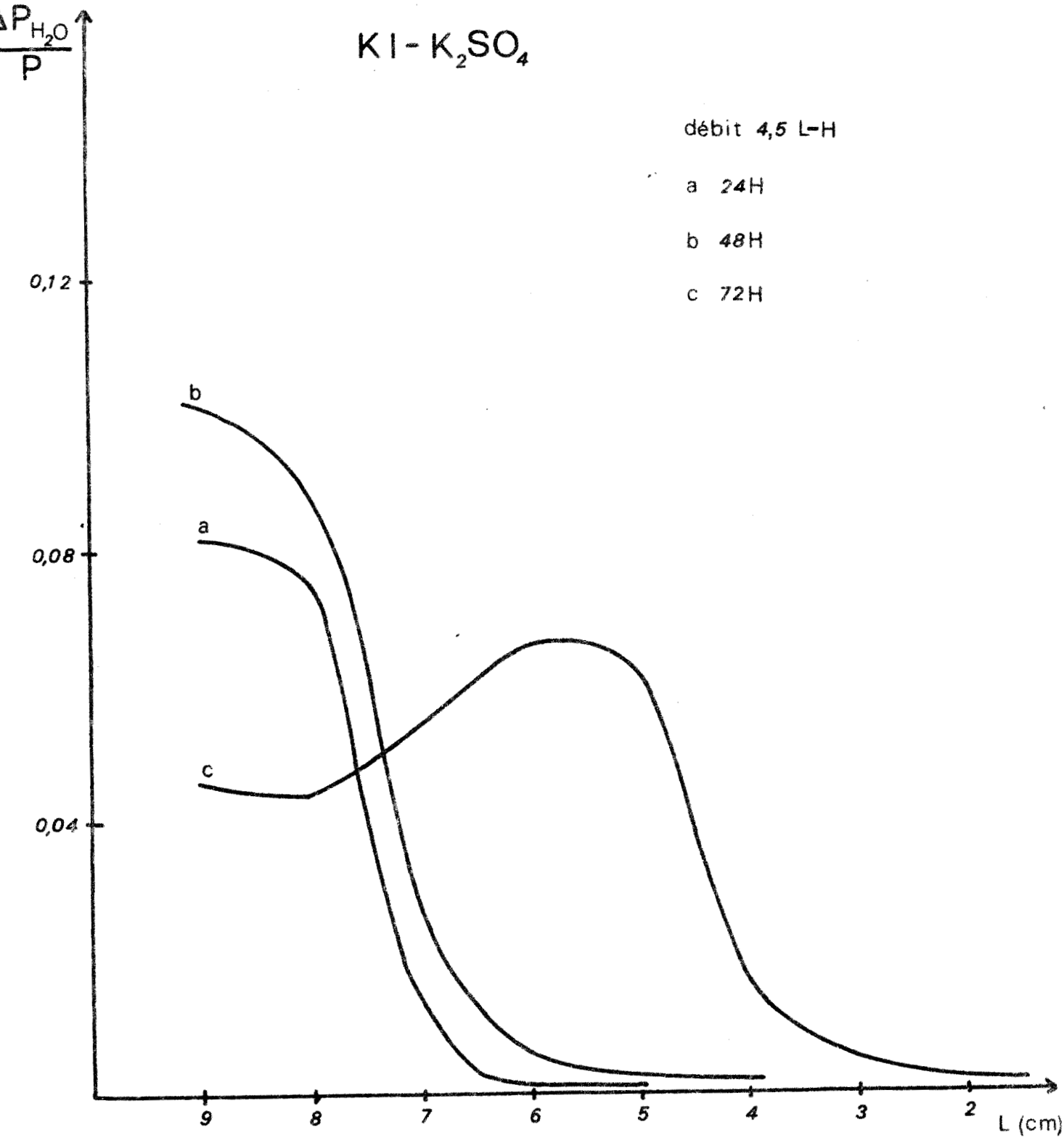


FIGURE 9b

BUS LILLE

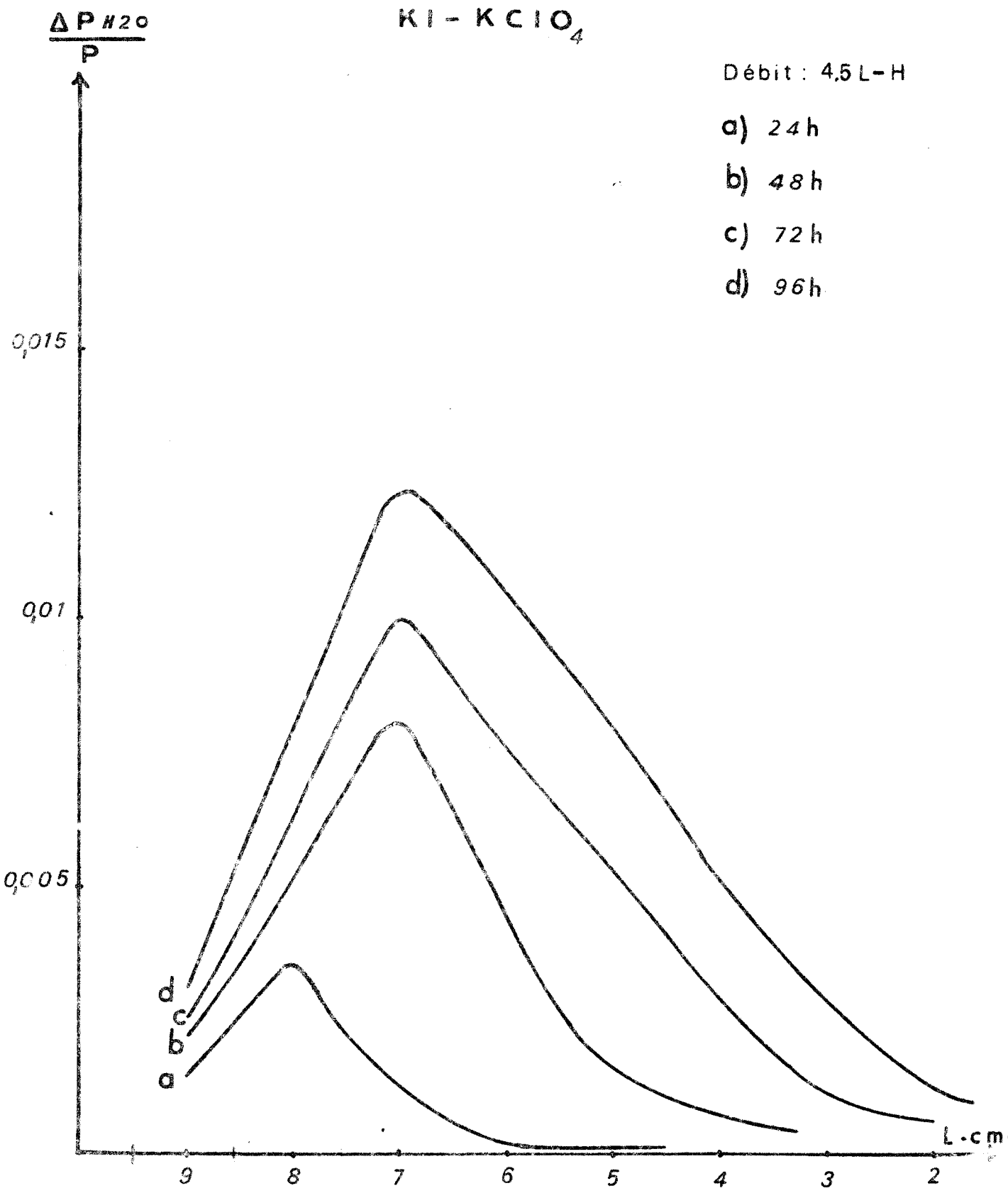


FIGURE 10

BUS LILLE

Nous pouvons remarquer les points suivants :

. au début de l'humidification l'eau se fixe préférentiellement sur KI, même si celui-ci est au dessus de deux centimètres d'un sel moins hygroscopique et la quantité fixée est plus forte que dans le KI seul.

. Le maximum de fixation de l'eau se fait au même endroit dans KI c'est à dire à environ 1 cm du début de KI

. Nous n'avons jamais eu de maximum net de fixation d'eau à la limite des deux sels, ce qui n'est pas cohérent avec les valeurs relatives des tensions de vapeur de la solution doublement saturée et des deux solutions saturées en chacun des deux sels.

. Dans le cas ou KI est après le sel le moins hygroscopique celui-ci absorbe sur les deux centimètres de longueur beaucoup plus d'eau que lorsqu'il est à l'état pur (environ 4 fois plus pour KCl et 10 fois plus pour K_2SO_4). Ceci quelle que soit l'orientation dans l'espace du réacteur.

4) Déplacement des ions dans une colonne formée de deux sels

De manière générale nous n'avons jamais pu détecter par dosage une migration d'ions en sens inverse du courant gazeux.

Par contre, on note un déplacement des ions du premier sel sur le second, déplacement d'autant plus important en quantité et longueur parcourue que l'humidification a été plus longue. LECLERCQ (1) explique ce déplacement par l'entraînement de la solution doublement saturée.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, nos résultats expérimentaux concernant la quantité totale d'eau fixée ne sont pas en accord avec l'hypothèse de la formation d'une solution

doublement saturée.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse nous avons voulu voir si les rapports sels entrainés sur eau fixée par tranche du second sel correspondait au rapport de la solution doublement saturée à 20°C.

Les tableaux suivants donnent les valeurs trouvées pour le cas ou KI est le premier sel.

Les valeurs théoriques concernant les concentrations relatives aux solutions doublement saturées n'étant pas connues à 20°C nous les avons déterminées expérimentalement à cette température.

KI-KCℓ

RAPPORT $\frac{pKI}{pH_2O}$ = 1,25 DE LA SOLUTION

DOUBLEMENT SATUREE KI-KCl DETERMINE à 20°C

48 heures	n° cm après KI	quantité H_2O fixée en g	quantité de KI entrainée en g.	$\frac{pKI}{pH_2O}$
	1	0,177	-	-
	2	0,161	0,200	1,24
	3	0,139	0,171	1,23
	4	0,103	0,126	1,22
	5	0,070	0,041	0,58
	6	0,003	~ 0	~ 0
72 heures				
	1	0,200	-	-
	2	0,167	0,213	1,27
	3	0,147	0,182	1,24
	4	0,122	0,146	1,20
	5	0,095	0,109	1,15
	6	0,058	~ 0	~ 0

BUS LILLE

$KI - KNO_3$

RAPPORT $\frac{pKI}{pH_2O} = 1,5$ DE LA SOLUTION

DOUBLEMENT SATUREE $KI-KNO_3$ DETERMINE à 20°C

24 heures	n° cm après KI	quantité H_2O fixée en g	quantité de KI entrainée en g.	$\frac{pKI}{pH_2O}$
	1	0,110	-	-
	2	0,018	0,014	0,12
	3	0,008	)	-
	4	0,008	) ≠ 0	-
	5	0,009	)	-
	6	0,008	)	-
48 heures				
	1	0,237	-	-
	2	0,083	0,102	1,46
	3	0,030	0,043	1,22
	4	0,041	)	-
	5	0,0016	) ≠ 0	-
	6	0,008	)	-
72 heures				
	1	0,174	-	-
	2	0,171	0,250	1,25
	3	0,167	0,242	1,5
	4	0,152	0,229	1,45
	5	0,168	0,210	1,46
	6	0,140	0,204	1,46

BUS LILLE

$KI-K_2SO_4$

RAPPORT $\frac{pKI}{pH_2O}$ = 1,4 DE LA SOLUTION

DOUBLEMENT SATUREE $KI-K_2SO_4$ DETERMINE à 20°C

24 heures	n° cm après KI	quantité H_2O fixée en g	quantité de KI entrainée en g.	$\frac{pKI}{pH_2O}$
	1	0,016	)	
	2	0,0011	)	
	3	0,0005	) # 0	
	4	0,0006	)	
	5	0,0002	)	
	6	0,0002	)	
48 heures				
	1	0,16	)	
	2	0,0058	)	
	3	0,0051	) # 0	
	4	0,0041	)	
	5	0,0053	)	
	6	0,0016	)	
72 heures				
	1	0,344	-	-
	2	0,403	0,571	1,41
	3	0,301	0,434	1,44
	4	0,102	0,149	1,46
	5	0,0105	0,058	5,52
	6	0,0016	# 0	-

BUS LILLE

$KI - KClO_4$

RAPPORT $\frac{pKI}{pH_2O}$ = 1,39 **DE LA SOLUTION**

DOUBLEMENT SATUREE. $KI-KClO_4$ DETERMINE à 20°C

24 heures	n° cm après KI	quantité H_2O fixée en g	quantité de KI entrainée en g.	$\frac{pKI}{pH_2O}$
	1	0,054	-	-
	2	0,003	0,0007	0,23
	3	0,003	0,0012	0,40
	4	0,003	≠ 0	-
	5	0,002	≠ 0	-
	6	-	-	-
48 heures				
	1	0,022	-	-
	2	0,009	0,00016	0,01[illegible]
	3	0,008	0,0026	0,33
	4	0,008	≠ 0	-
	5	0,004	≠ 0	-
	6	0,002	≠ 0	-
72 heures				
	1	0,401	-	-
	2	0,369	0,571	1,54
	3	0,385	0,538	1,39
	4	0,363	0,564	1,55
	5	0,158	0,110	1,30
	6	0,085	≠ 0	-
96 heures				
	1	0,574	0,822	1,43
	2	0,545	0,776	1,42
	3	0,467	0,654	1,41
	4	0,411	0,571	1,38
	5	0,149	0,201	1,35
	6	0,030	0,034	1,30

BUS LILLE

Nous remarquons que le rapport $\frac{pKI}{pH_2O}$ correspondant à la solution doublement saturée, n'est atteint qu'au bout de 48 à 72 heures suivant la nature du second sel. En conséquence, l'eau seule est absorbée d'abord en quantité anormalement grande par rapport à la solution doublement saturée et même par rapport à la solution simplement saturée par le second sel.

Lorsque KI est placé après K_2SO_4, on note par contre une présence d'ions sulfates 30 fois plus grande par rapport à la quantité d'eau fixée, que celle donnée par une solution doublement saturée. De plus le rapport des masses de K_2SO_4 et de la masse d'eau est pratiquement constant, égal à 0,026 sur toute la longueur de KI. Nous avons rapproché ceci de la quantité d'eau anormalement grande fixée sur K_2SO_4 en aval de KI. Nous rappelons que pour K_2SO_4 seul, plusieurs jours sont nécessaires pour avoir une humidification détectable. La cinétique d'humidification est augmentée en présence de KI par un facteur au moins égal à 10, et elle se fait préférentiellement au début du réacteur loin de KI.

En fait diverses hypothèses peuvent être faites :

- Une migration d'ions iodures en sens inverse du courant gazeux ou un entraînement involontaire de KI dû à une erreur involontaire expérimentale, Une étude analytique nous a fait repousser cette possibilité ; nous n'avons pas détecté d'iodures dans les sulfates.

- Un écoulement par effet gravimétrique d'eau ou de solution vers le bas. L'absence d'iodure élimine déjà en partie cette hypothèse ; de plus une humidification faite sur un réacteur tourné de 180° donne le même résultat.

- Une variation de la pression due à des effets de charge pour l'écoulement des gaz selon la nature des sels. Nous avons

pris un système comportant huit cm de K_2SO_4. Une humidification de 24 heures n'a montré pratiquement pas d'absorption d'eau. Si on ajoute alors sans toucher à la colonne de sulfate quelques mm de KI, le sulfate de potassium fixe en moins de quatre heures plus de 70 mg d'humidité. Celle-ci se fixant comme précédemment au début du réacteur (à plus de 6 cm du KI). Dans le cas ou la variation de pression expliquerait une condensation plus forte, elle devrait se faire au niveau ou même dans KI.

Diverses autres expériences telles que séparation des deux sels par de la laine de verre (composé inerte) ont donné toujours un résultat identique quant à la répartition de l'eau. En conséquence, dans l'état actuel de notre expérimentation, il semblerait que, un sel hygroscopique placé à proximité d'un autre sel moins hygroscopique, augmenterait la quantité d'eau fixée dans ce dernier lorsqu'ils sont traversés par un courant d'air humide. L'eau , bien entendu,se fixe préférentiellement sur le plus hygroscopique.

Nous voyons que l'ensemble de nos résultats expérimentaux pose plus de problèmes qu'il n'en résoud. Si selon les résultats de Leclercq (1) il semble que le système formé par deux sels d'hygroscopicité proche suivent la loi faisant intervenir une solution doublement saturée, il n'en est plus de même lorsque la différence d'hygroscopicité des deux sels est importante.

Lorsqu'on fait intervenir un sel comme l'iodure de potassium,la présence d'ions I^- tend par sa taille à destructurer l'eau et augmente le pourcentage de molécules d'eau non liées. D'autre part,nos mesures nous permettant d'accéder aux masses d'eaux fixées et aux masses de sels entrainés nous donnent la concentration relative en chacun des constituants.

Pour pouvoir donner une interprétation valable de ces phénomènes d'humidification il est nécessaire de connaître :

1) l'influence de germes provenant d'un autre sel sur le mécanisme de première fixation d'eau à la surface des cristaux. Ce mécanisme dépend de la nature des ions constituant ces germes. Suivant leur grosseur et leur charge ceux-ci contribuent aux variations de potentiels de surface des cristaux et à la destructuration ou restructuration de l'eau environnante.

2) La variation des activités des solutions saturées à un sel lorsque l'on ajoute en quantité croissante un autre sel.

Ce dernier point est très important dans l'étude des solutions saturées formées par des eaux naturelles salées en cours d'évaporation ou de redissolution. C'est pourquoi nous avons d'abord entrepris l'étude des interactions entre ions en solution saturée, en essayant de trouver un modèle reliant structure et activité.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS IONIQUES EN SOLUTION CONCENTREE

L'étude des solutions salines doit être envisagée de façon différente suivant la concentration en sel.
Pour des solutions fortement diluées, nous pouvons admettre que chaque ion est indépendant des autres et est, plus ou moins solvaté. Nous considérons que le solvant, ici l'eau, se répartit suivant trois zones :

. Une couche primaire formée par des molécules d'eau touchant l'ion et ayant perdu leurs degrés de translation et de rotation.

. Une couche de solvatation secondaire comportant de l'eau dont la structure est perturbée, bien qu'elle ne soit pas directement liée à l'ion

. et enfin, un domaine où l'eau est suffisamment loin de tous ions pour que la structure ne soit pas modifiée.

A partir de ces considérations, divers modèles ont été proposés pour expliquer le comportement des solutions salines. Ils font appel en particulier, au nombre d'hydratation reliable à la première couche de solvatation. Pour des solutions de plus en plus saturées, nous tendons vers une structure ne comportant que des ions solvatés par la première couche. Si nous augmentons encore la concentration, nous arrivons même dans un domaine où il n'y a plus assez d'eau pour que cette première couche puisse subsister en totalité.

Si nous considérons les activités des ions en solution, la loi de DEBYE HUCKEL, corrigée successivement par LA MER, BJERRUM et FUOSS, donne le comportement des solutions relativement diluées. Ces lois font intervenir la distance minimale d'approche des ions, compte tenu de leur couche d'eau de solvatation (nuage ionique de DEBYE).
Ainsi que le signale (10), nous pensons que pour des solutions très concentrées, il est préférable d'utiliser la théorie proposée par PRIGOGINE (11). Ce dernier part du principe que si les

ions ne présentent pas d'associations notables, leur solution concentrée relève davantage d'une structure quasi cristalline. Dans ce dernier cas, le coefficient d'activité peut être rattaché de façon prédominante au champ électrostatique correspondant à la structure cristalline du sel anhydre. Nous pouvons considérer que la part des actions électriques dans le coefficient d'activité moyen $\gamma\pm$ des deux ions d'un sel AB, peut être donné par

$$\log \gamma\pm = km^{1/3}$$

où k est voisin de la constante de MADELUNG de l'électrolyte (10. p. 240).

A la limite, une solution saturée doit donc se comporter de façon analogue au sel anhydre.

Considérons maintenant une solution saturée par un sel S_1 à la solubilité suffisante pour que nous soyons dans les conditions ci-dessus, et par un autre sel S_2 à faible concentration. Si nous appliquons la théorie de PRIGOGINE (11) nous voyons que l'activité, et bien entendu, la réactivité des ions de cet autre sel, doivent dépendre de façon préférentielle de l'action électrique du sel S_1 en forte concentration. De ce fait, l'activité du sel S_2, en faible concentration dans une solution saturée en S_1 doit dépendre davantage de la nature de S_1 que de la concentration en S_2.

Les ions en provenance de S_1 influent donc sur les ions de signe inverse et aussi sur les ions de même signe.

Ceci peut expliquer l'influence des ions étrangers entraînés sous la forme de germes dans l'humidification des colonnes formées par deux sels superposés. Il est d'ailleurs bien connu que les impuretés favorisent en général la déliquescence des sels hygroscopiques.

Nous avons étudié de façon indépendante le comportement des ions sulfates, nitrates et des iodures en fonction de leur environnement.

En effet, leur structure électronique très différente nécessite une méthodologie spécifique pour chacun d'eux.

A - ION SULFATE

1) *Généralités*

Les ions sulfates étant polyatomiques, les interactions avec d'autres ions se font essentiellement par déformation de la structure. Ceci peut être étudié facilement par la spectroscopie moléculaire. Nous avons surtout voulu voir l'influence des ions iodures sur K_2SO_4 afin d'expliquer les résultats expérimentaux des courbes d'humidification.

Avant d'aborder ce travail, nous avons étudié le comportement de SO_4^{--} en fonction des cations associés.

Bien que la théorie de PRIGOGINE (11) fasse appel à une structure de type cristallin, il nous a semblé indispensable d'essayer de dissocier, dans l'étude de l'interaction anion-cation, la polarisation due à la nature du cation de celle induite par sa répartition spatiale. Dans les solutions saturées nous ne sommes pas réellement en présence d'un réseau cristallin et l'influence de la nature du cation doit être prépondérante.

L'ion SO_4^{--} isolé a une structure régulière et correspond au groupe de symétrie $\mathfrak{T}d$. Son spectre de vibration comporte quatre vibrations :

$$\nu_1 \quad A_1 \ , \ \nu_2 \ E, \ \nu_3 \ F_3 \quad \text{et} \quad \nu_4 \ F_2$$

. Les deux premières ne sont actives qu'en Raman.

Sous l'action du champ cristallin, nous pouvons concevoir une levée de dégénérescence de plus en plus importante en fonction du pouvoir polarisant du cation associé. Nous obtenons alors une symétrie de type C_{3v} ou C_{2v} et voire même une levée de dégénérescence totale aboutissant au groupe de symétrie C_s ou C_1 avec la filiation des fréquences suivantes :

$\mathcal{T}_d$	$\nu_1 A_1$ (Raman)	$\nu_2 E$ (Raman)	$\nu_3 F_2$ (Raman I-R)	$\nu_4 F_4$ (Raman I-R)
C_{3v} (Raman I-R)	$\nu_2 A_1$	$\nu_6 E$	$\nu_1 A_1$, $\nu_4 E$	$\nu_3 A_1$, $\nu_5 E$
C_s (Raman I-R)	$\nu_2 A'$	$\nu_4 A'$, $\nu_4 A''$	$\nu_1 A'$, $\nu_6 A'$, $\nu_8 A''$	$\nu_3 A'$, $\nu_7 A'$, $\nu_9 A''$

L'interaction anion-cation avec levée de dégénérescence s'explique d'autant mieux que l'ion SO_4^{--} présente peu de degrés de liberté et effectue uniquement des mouvements de libration.

L'influence de la nature du cation joue également sur les distances des liaisons S-O, ce qui est normal d'ailleurs lorsqu'il y a levée de dégénérescence.

En solution concentrée, même avec l'hypothèse d'une structure quasi cristalline, nous pouvons considérer que les mouvements de libration sont remplacés par une rotation plus ou moins libre. Dans ce cas, nous ne pouvons plus considérer une interaction entre SO_4^{--} et le cation par des atomes d'oxygènes privilégiés.

Un effet polarisant sur SO_4^{--} portera sur les variations des distances S-O et non sur la géométrie de SO_4^{--} qui restera proche de la symétrie $\mathcal{T}_d$, sauf s'il y a formation de paires d'ions.

HESTER ET PLANE (12) ont étudié par spectroscopie Raman des solutions concentrées de sulfate de

Na^+, NH_4^+, Tl^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+} et In^{3+}.

. pour In^{3+} seulement, ils ont noté une levée de dégénérescence.

Par contre, nous remarquons que les valeurs des quatre fréquences relevées varient légèrement suivant le cation, ce qui implique des variations pour les constantes de force reliables aux distances interatomiques - voir tableau suivant -.

	SULFATE C_{3v}				SULFATE $\mathcal{C}_d$			
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu(M-O)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_4(F_2)$	$\nu_2(E)$
Na^+					1105	980	625	450
NH_4^+					1120	985	620	460
Tl^+					1100	985	625	452
Cu^{2+}					1100	980	620	450
Zn^{2+}					1112	985	618	455
Cd^{2+}					1105	985	615	451
Mg^{2+}					1120	985	618	455
Al^{3+}					1100	985	625	455
Ga^{3+}					1200	985	600	475
In^{3+}	1125	1100	650	225	1105	980	620	450

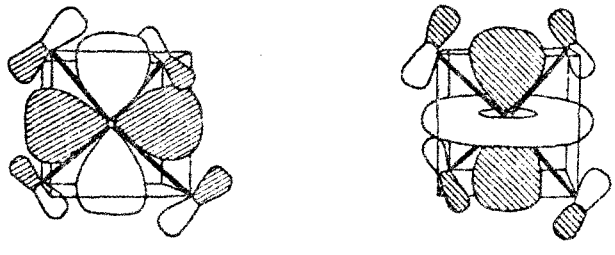
Essayons d'interpréter la variation des distances interatomiques de l'ion SO_4^{--} en fonction du cation associé.

2) *Rappels sur la structure électronique de* SO_4^{--}

La distance moyenne S-O pour la plupart des sulfates donnés dans la bibliographie est de 1,49 Å .

A partir du calcul de PAULING (13) , la distance théorique S-O pour une simple liaison est de 1,69 Å .

CRUICKSHANK (14) explique cette différence en faisant intervenir les orbitales d vacantes du soufre. Pour une structure tétraédrique, les orbitales p des quatre oxygènes considérés comme ligands de l'atome de S^{VI} peuvent se coupler en donnant des liaisons π avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du soufre. (voir figure ci dessous).



Ces orbitales sont normalement vacantes et le couplage se fait par retrodonnation des électrons des orbitales p libres des oxygènes, orbitales remplies.

Cet effet de rétrodonnation est naturellement d'autant plus fort que la densité électronique de la couche valencielle est plus élevée.

Les interactions entre l'ion sulfate et un autre ion peut se faire de deux manières :

a) L'ion étranger peut se lier avec l'ion SO_4^{--}. C'est le cas des sels ioniques à pourcentage de liaison covalente et le cas des complexes.

Une partie des orbitales p (d'au moins un oxygène) contribue à la formation de cette liaison et ne peut plus se coupler avec les orbitales d du soufre. La distance S-O correspondante augmente. C'est le cas du sulfate d'éthyl à structure

covalente pour lequel la distance S-O correspondant à l'oxygène lié au groupement éthyl a une valeur de 1,60 Å (14), valeur proche de la valeur théorique de la liaison simple : 1,69 Å .

Par contre les autres distances S-O s'abaissent à 1,46Å. Nous pensons que ce modèle est représentatif des paires d'ions pouvant exister dans les solutions saturées.

b) L'ion étranger ne se lie pas avec l'ion SO_4^{--} et n'agit que par son champ électrique qui est fonction de la proximité, de son rayon ionique et surtout de la charge. Dans ce cas, la densité électronique de la couche valencielle pourra être influencée par la polarisation induite du second ion. Ce phénomène peut se rapprocher de l'effet néphélauxétique mis en évidence lorsque l'on substitue un oxygène par un autre ligand tel que OH^- , F^-, Cl^- etc. (15).

Plus la densité de la couche valencielle sera importante, plus la retrodonnation sera grande et le taux de liaison π_{p-d} sera élevé. L'ion sulfate se contractera.

Nous pouvons suivre aisément en spectroscopie moléculaire les variations des distances interatomiques.

Nous avons vu que les variations des taux de double liaison entre les atomes d'oxygène et de soufre peuvent se faire soit sur l'ensemble des quatre liaisons S-O si nous avons un ion SO_4^{--} libre, soit de façon préférentielle sur un ou deux oxygènes (paire d'ion ou cristal).

Il nous faut donc comparer le même effet sur des symétries de groupe C_{3v} et $\mathcal{T}_d$. Il nous a semblé judicieux de commencer par l'étude à l'état solide et de comparer alors l'action de cations monovalents sur l'ion sulfate ($\mathcal{T}_d$) et hydrogénosulfate (C_{3v}).

3) Etude en spectroscopie moléculaire

Considérons l'équation séculaire de WILSON pour l'ion SO_4^{--} (16)

$$|GF - E\lambda| = 0$$

dans laquelle :

- . G représente la matrice inverse de l'énergie cinétique
- . F la matrice de l'énergie potentielle
- . E la matrice unité
- . λ la matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres λ_i

Sa résolution nous mène à l'équation suivante (16) :

$$\lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3 \quad \ldots\ldots \quad \lambda_n = |G|\,|F|$$

Si nous substituons un atome d'oxygène par un groupement ponctuel OH^-, nous pouvons appliquer la règle de TELLER-REDLICH, ou règle du produit de fréquence (16.P.59).

Ceci implique l'identité des deux matrices F, ce qui n'est pas rigoureusement exact (S-O < S-OH).

La règle de CERF (17) permet d'y suppléer. Il montre que pour des symétries $\mathcal{C}d$ et C_{3v} d'un même groupement AY_4 tétraédrique monosubstitué par X, nous aurons la relation :

$$\frac{P_{A_1}}{P_{A_2,F_2}} = \frac{\left(\nu_1\ \nu_2\ \nu_3\right)^{A_1}_{AX_3Y}}{(\nu_1)^{A_1}\ \left(\nu_3\nu_4\right)^{F_2}_{AY_4}} = k_{XY}\left(\frac{m_Y}{m_X}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{AXY_3}}{M_{AY_4}}\right)^{1/2}$$

dans laquelle :

- . ν_i représente les nombres d'onde correspondant aux

fréquences d'espèces A_1 ou F_2

- m_Y et m_X les masses du ligand Y et X
- M_{AXY_3} et M_{AXY_4} les masses des édifices atomiques considérés
- k_{XY} est la constante qui permet de tenir compte de la variation de la matrice F lorsque l'on passe d'une structure T_d à C_{3v} .

Par substitution d'un ligand, la constante de CERF k_{XY} ne dépend normalement que de la substitution du ligand O^{--} par OH^- et est indépendante de la symétrie des molécules considérées et de l'atome central (ici le soufre).

Si la géométrie du groupement HSO_4^- et SO_4^{--} reste indépendante du cation associé, le quotient :

$$Q = P_{A_1} / P_{A_1 F_2}$$

doit rester constant.

Nous avons fait les spectres Infrarouge des sulfates de césium, potassium, sodium et lithium ainsi que l'hydrogénosulfate de césium et de sodium. Les valeurs des fréquences correspondant aux spectres des hydrogénosulfates de Li et de potassium nous ont été fourni par (18) . En faisant le rapport Q correspondant à l'équation de CERF, nous trouvons les valeurs suivantes pour la constante k_{XY}

Li	Na	K	Cs
1,23	1,29	1,31	1,37

Nous voyons que la constante augmente légèrement du lithium au césium. Nous pouvons rapprocher ceci des valeurs trouvées par (15) pour le couple FSO_3^- / SO_4^{--} pour lequel la cons-

tante k_{XY} = 1,30 vaut pour

Li	Na	K	Cs
1,28	1,31	1,33	1,41

La variation de k_{XY} est faible dans les deux cas et ne dépasse pas 6% par rapport à la valeur moyenne. Sa variation montre que l'interaction anion-cation n'est pas rigoureusement la même pour les dérivés de l'ion SO_4^{--} .

Nous pouvons utiliser le produit des fréquences P_{A_1} ou $P_{A_1F_2}$ pour apprécier la "taille" de l'ion SO_4^{--} selon son groupe de symétrie $\mathcal{T}_d$ ou C_{3v}. Nous le noterons p dans la suite de ce mémoire.

En effet, ces trois fréquences correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et sont proportionnelles aux constantes de forces, elles mêmes fonction des distances S-O.

Essayons de relier ces produits à la nature du cation. La figure n° 11 donne la variation de P en fonction des rayons ioniques du cation associé. Nous obtenons une droite pour SO_4^{--} et pour HSO_4^{-} . La même loi a été également vérifiée pour d'autres sels de dérivés monosubstitués de l'ion sulfate (15).

Nous remarquons que la valeur de P ne dépend pas du système cristallin pour tous ces composés.

Le produit P permet d'accéder à l'ensemble des quatre liaisons S-O et nous voyons que plus sa valeur est élevée, plus les distances sont courtes et l'effet de retrodonnation grand.

Ceci est cohérent avec le fait que plus le rayon ionique du cation est petit, plus son pouvoir polarisant est grand. La polarisation de l'ion sulfate étant plus grande, sa densité électronique sur la couche valencielle augmente. Le taux de double

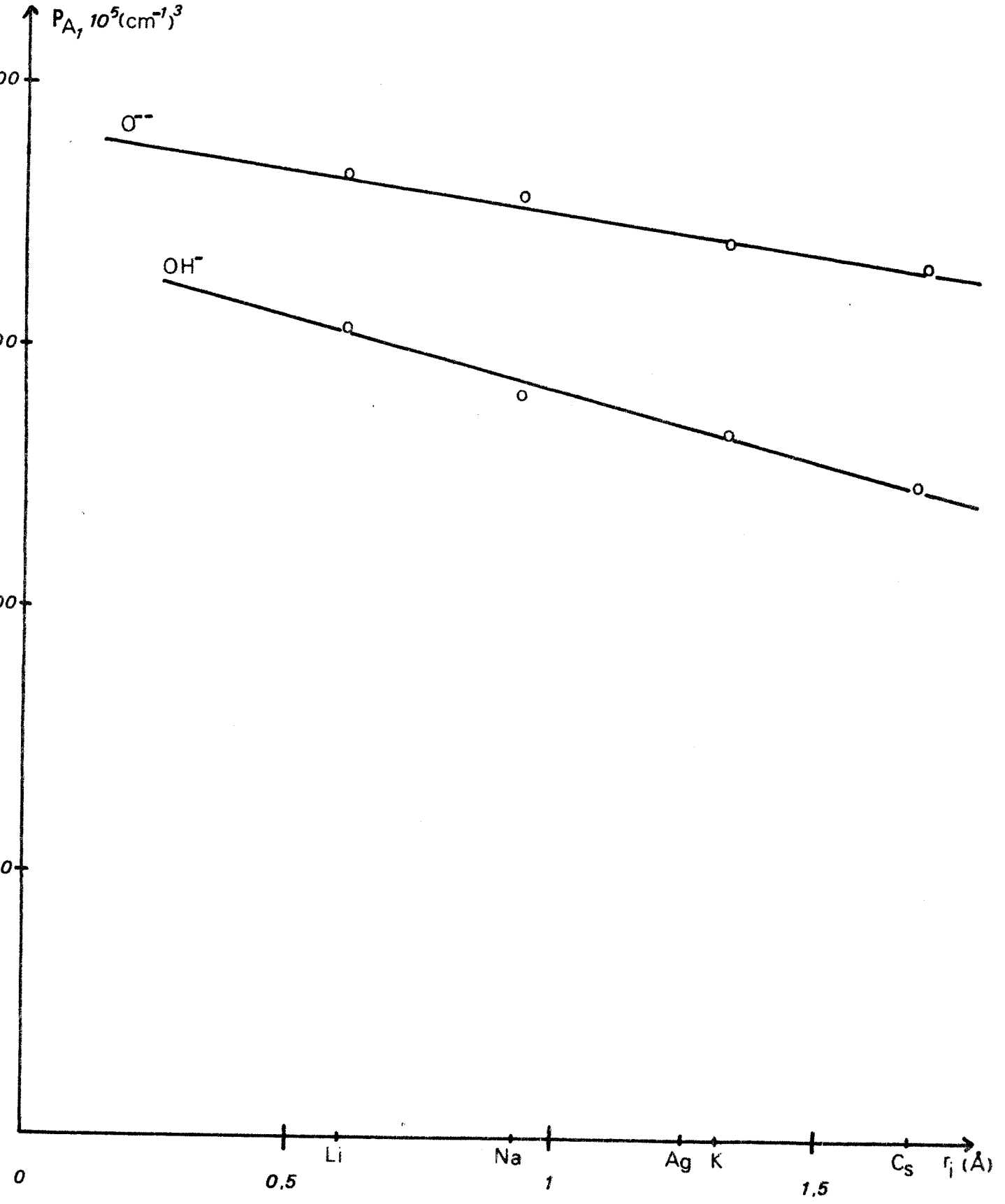


FIGURE 11

BUS LILLE

liaison par retrodonnation croit aussi, et l'ensemble des liaisons S-O se contracte. Ce phénomène se fait uniformément sur les quatre oxygènes si l'ion SO_4^{--} est libre ou de façon préférentielle avec, à la limite, changement de groupe de symétrie si l'ion SO_4^{--} présente une liaison partiellement covalente avec le cation.

Nous pouvons simplifier grossièrement cette théorie en disant que le volume de l'ion SO_4^{--} varie dans le même sens que le rayon ionique du cation associé.

4) *Application à l'étude des sulfates en solution aqueuse :*

Appliquons le principe du produit de fréquence P aux solutions concentrées de différents sulfates. Nous avons repris les résultats de HESTER et PLANE (12) que nous avons complétés en réalisant les spectres Raman d'autres sels dans les mêmes conditions (*). Nous trouvons :

M	Li^+	Mg^{++}	Cs^+	Al^{3+} Tl^+	Na^+	Cd^{++}	Cu^{++}	Ag^+
P_{A_1} $10^5(cm^{-1})^3$	6885	6817	6809	6771	6762	6693	6683	6070

La loi de variation P ne correspond plus au rayon ionique des ions secs ou hydrates voir figure n° 12

Nous pouvons remarquer néanmoins que la suite décroissante des valeurs de P correspond à la séquence

Ga^{+++} , Li^+ , Mg^{++} , Cs^+ , Al^{+++} , Tl^+ , Na^+, Cd^{++} , Cu^{++},Ag^+

(*) *Spectromètre "Coderg" PH11 à monochromateur double équipé d'un laser "spectrophysics" à argon ionisé dont nous avons utilisé les deux principales raies d'émission : 4880 et 5145 Å .*

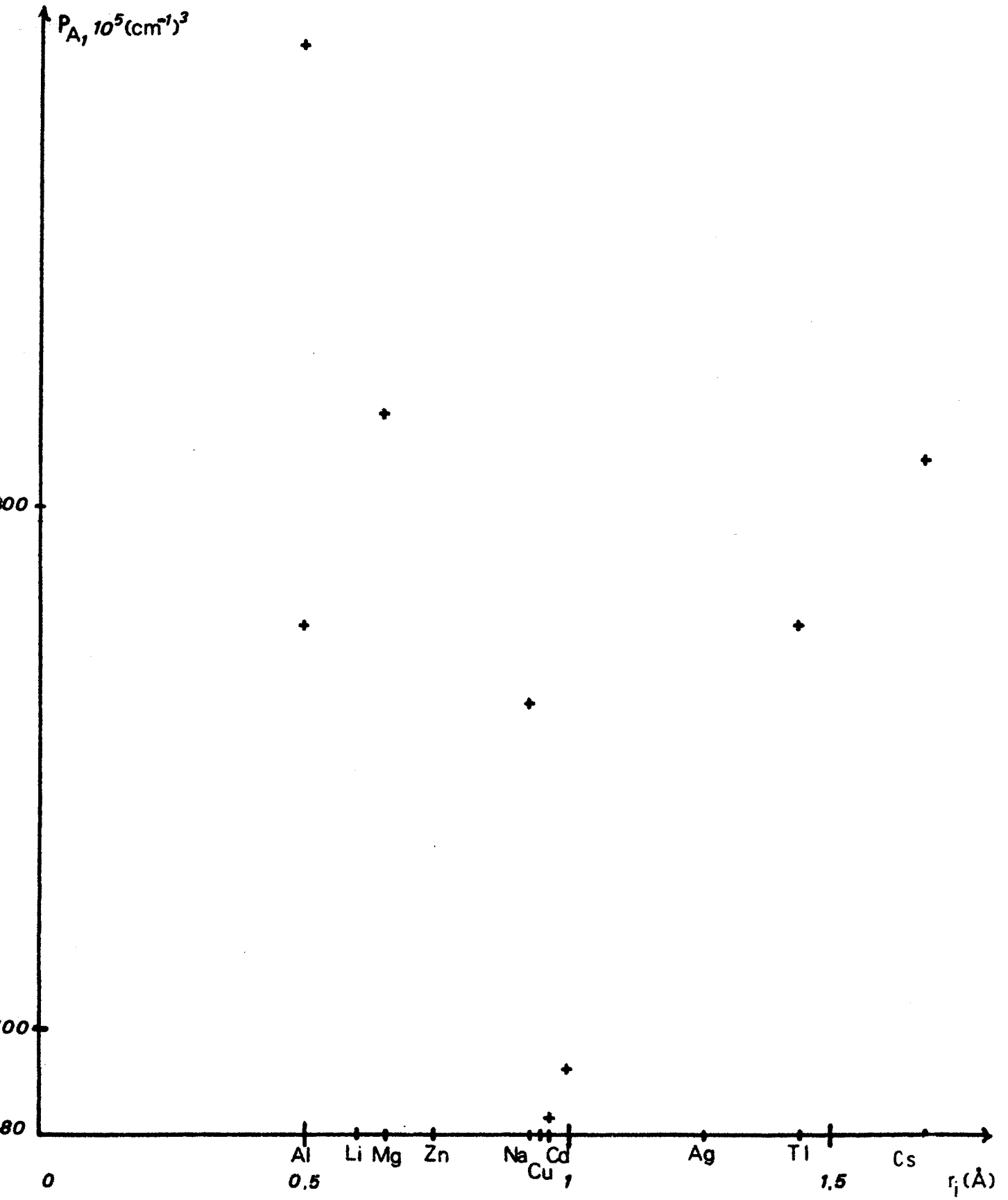


FIGURE 12

BUS LILLE

Mis à part quelques interversions, dues certainement aux différences de solubilité, cette série fait apparaitre un classement proche de celui donné par PEARSON dans sa théorie de la H.S.A.B. Nous rappelons brièvement cette théorie (21)(22). Un cation (acide de Lewis) a un caractère dur (*Hard*) s'il possède :

. Un petit rayon ionique
. Une faible électronégativité
. Une faible polarisabilité
. Un faible potentiel d'ionisation
. Une tendance à une liaison ionique
. Une stabilité de ses complexes selon la séquence suivante du ligand

$$F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$$

Pour des caractères inverses , on dit que le cation est mou(*Soft*).

Bien qu'aucune échelle de dureté ou de mollesse intrinsèque n'existe actuellement, il est possible de comparer la dureté des cations entre eux.

Un anion (base de Lewis) a un caractère dur si l'atome porteur de l'ensemble ou d'une partie des charges négatives est peu polarisable, fortement électronégatif et difficilement réductible.

SO_4^{--} est une base dure , I^- une base molle.

Pearson (21) a montré que dans une réaction chimique faisant intervenir des ions, les ions durs ont tendance à s'associer entre eux ainsi que les mous. Si bien que l'équilibre en solution

$$Cs\,F + Li\,I \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Cs\,I + Li\,F$$

a tendance à se déplacer dans le sens 1, F^- étant plus dur que I^- de même que Li^+ est plus dur que Cs^+ . En l'absence de toute échelle intrinséque de dureté (22) nous abandonnons tout essai

de classification quantitative reliant le produit P à la dureté de l'anion.
Néanmoins par analogie avec notre étude en milieu cristallisé où nous avons montré que le volume de l'ion sulfate dépendait de celui des cations, nous pensons qu'il est possible également de relier la duretée relative de l'ion sulfate à la dureté du cation associé.

Il apparait que plus un cation est dur plus SO_4^{--} a tendance à se contracter. Le phénomène est beaucoup moins important qu'à l'état cristallin et n'est pas reliable, pour l'instant à une échelle de référence, (la dureté du solvant doit intervenir).

La dureté de l'ion sulfate ne devra pas être considérée comme une valeur intrinséque mais variable suivant l'environnement. Ceci nous a permis d'étudier l'influence de I^- sur l'ion SO_4^{--}, but initial de notre travail spectroscopique sur les ions sulfates.

Comme I^- est mou, l'addition d'iodure à une solution de sulfate doit abaisser la valeur de P, c'est ce que nous avons trouvé.

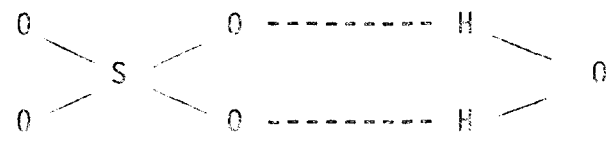
Une solution de sulfate d'ammonium de concentration égale à 14 moles/l étudiée en spectroscopie Raman donne une valeur de P égale à 6810 10^5 $(cm^{-1})^3$. La saturation de cette solution par de l'iodure d'ammonium abaisse P à 6595 10^5 $(cm^{-1})^3$. Par contre, une addition de NH_4F (F^- base dure) donne une variation inférieure à 1 °/₀₀ donc inférieure à la précision de nos mesures.
Nous avons choisi comme cation commun l'ion ammonium car celui-ci a une dureté comparable à celle de l'eau et surtout ne destructure pas cette dernière (23).

Une même manipulation faite avec une solution de sulfate de lithium ne montre que des variations supérieures à 1% après addition de NH_4F ou de NH_4I. Cette variation est à peine supérieure à notre domaine d'incertitude. P a une valeur de 6880 $10^5(cm^{-1})^3$. Celui-ci est supérieur à la valeur trouvée pour $(NH_4)_2SO_4$ en solution beaucoup plus concentrée.

Nous voyons que l'effet du cation est prépondérant sur l'effet de l'anion.

Nous ne sommes pas encore en mesure de préciser si l'influence anionique se fait directement sur l'ion sulfate ou indirectement par l'intermédiaire de l'eau du solvant.

Les variations du volume de l'ion SO_4^{--} doivent toutefois intervenir dans la solubilité du sulfate considéré et, à fortiori sur la chimisorption de l'eau à la surface d'un cristal de sulfate. Une preuve peut être apportée par le fait que l'ion sulfate se lie aisément à l'eau suivant (19. p. 579).



Pour que ces liaisons hydrogènes puissent s'établir, il faut que les orbitales p des oxygènes restent libres, c'est à dire que le taux de liaison π soit faible, ce qui correspond à un ion SO_4^{--} plus volumineux.

Nous voyons donc l'importance de la présence de traces d'iodures dans la fixation d'eau sur des cristaux de sulfates.

De plus, la chaleur d'hydratation de l'ion SO_4^{--} est certainement fonction de la disponibilité des électrons p des oxygènes. Comme la solubilité des sels dépend de la différence entre les chaleurs d'hydratation de l'anion et du cation (24) ; la présence d'ions étrangers, de dureté très différente, contribue à détruire l'édifice cristallin.

B - ION NITRATE

Il nous a semblé interessant de reprendre avec l'ion nitrate le même travail qu'avec l'ion sulfate.

La structure du nitrate, en effet, montre l'existence du taux de double liaison entre l'azote et les trois oxygènes: la charge partielle de l'azote étant positive, la densité électronique sur la couche valencielle est élevée. Bien qu'il ne puisse y avoir ici de rétrodonnation faisant intervenir les orbitales d, il est possible de concevoir une variation du taux de double liaison en fonction de cations associés et donc, une variation du rayon ionique de NO_3^- .

Nous pouvons par étude spectroscopique moléculaire faire le même raisonnement que pour l'ion sulfate et utiliser le produit des fréquences $P_{A_1'E'} = P$ correspondant au groupe de symétrie D_{3h}. Ce produit peut être également déterminé lorsqu'il y a levée de dégénérescence $P = P_{A_1}$ (C_{2v}) (17) et donne par sa variation une idée de la taille relative de NO_3^- .

Une étude par spectroscopie Raman a déjà été faite indépendamment par VOLLMAR (23) et MESTER et PLANE (12). Ces derniers notent, pour la plupart des sels une levée de dégénérescence de l'ion nitrate dans les solutions concentrées, ce qui implique la formation de paires d'ions.

VOLLMAR est arrivé aux mêmes résultats. Il conclut à partir des valeurs des fréquences , que plus l'ion associé est "gros", plus la tendance à la formation de paire d'ions est élevée.

Il note également que le sel de calcium présente des glissements de fréquences beaucoup plus importants.

Nous avons essayé d'appliquer notre règle du produit à différentes solutions concentrées de nitrate dont nous avons réalisé les spectres Raman.
La valeur du produit est pratiquement constante et égale à $1050\ 10^6 (cm^{-1})^3$, compte tenu de l'erreur faite sur nos mesures. Pour le calcium et l'argent seulement, les valeurs de P sont fortement variées.

$$P_{Ca} = 1198 \times 10^6 \ (cm^{-1})^3$$

$$P_{Ag} = 969 \times 10^6 \ (cm^{-1})^3$$

L'action des iodures et des fluorures sur le nitrate d'ammonium et de potassium n'amène pas également de variation appréciable de P.
Il apparait sur l'ensemble de nos mesures et de celles publiées par (12) et (23) qu'en dehors du Ca et de l'Ag, les glissements de fréquences sont trop faibles pour que l'on puisse en toute rigueur comparer leurs différentes valeurs suivant les ions associés.

Nous pouvons donc conclure que pour la plupart des interactions étudiées, la variation des distances N-O, si elle existe, est trop faible pour qu'elle soit détectée par cette méthode.
Comme la polarisation induite par les ions associés à l'ion nitrate doit néanmoins perturber sa structure, nous nous sommes tournés vers la technique de l'U.V.
Nous avons choisi de travailler dans la région de 33500 cm^{-1} où existe une bande d'absorption correspondant à la transition

$$n \rightarrow \pi^* \quad (23)\ (25).$$

Les glissements de fréquences peuvent alors être reliés au taux de recouvrement des orbitales. L'état fondamental de l'électron est alors sur l'azote.

VOLLMAR montre que , si l'on étudie des solutions à concentration élevée , on a la série : (23)

$$K < NH_4 < Na < Mg < Zn < Li < Al << Ca$$

correspondant au déplacement de la bande d'absorption vers les hautes fréquences.

La même année, et de manière indépendante, ARNAL et VIALLET (25) trouvent la séquence

$$Ag \gg K > NH_4$$

pour les déplacements vers les basses fréquences et

$$NH_4 < Na < Li < Ca$$

pour les déplacements vers les hautes fréquences.

Nous avons vérifié sur plusieurs sels et nous avons obtenu les séquences suivantes : (*)

$$Ag \gg Cs > K$$

pour les déplacements vers les basses fréquences et

$$K \ll Cd < Ca$$

pour les déplacements vers les hautes fréquences.

Ceci nous donne un classement général :

$$\underbrace{Ag \gg Cs > K}_{\text{Déplacement vers basses fréquences}} \sim \underbrace{NH_4 < Na < Mg < Li < Al \ll Cd < Ca}_{\text{Déplacement vers hautes fréquences.}}$$

Le déplacement est d'autant plus élevé que la concentration est grande sauf pour K et NH_4 où la fréquence d'absorption est pratiquement indépendante de la concentration.

Nous remarquons que nous trouvons une séquence très proche de celle donnée par la H.S.A.R. Seul le cadmium ne correspond pas à ce classement.

(*) *Spectrographe graphit spectral JOUAN type R. 185*

Nous n'avons pas pu étudier par cette méthode l'influence des ions iodures sur les nitrates, les couches d'absorption U.V. se chevauchant . Mais nous avons remarqué que l'addition d'ions fluorures n'influe pratiquement pas sur le spectre U.V. du nitrate à diverses concentrations. Il semble ici, que l'influence de la dureté des ions associés joue également un rôle dans le comportement de l'ion nitrate en solution concentrée. Le glissement de fréquences de la transition $n \rightarrow \pi^*$ peut être rattaché à l'énergie des liaisons π et peut rendre compte d'une variation de la taille de l'ion nitrate, variation trop faible pour être étudiée par spectroscopie moléculaire sauf pour les cas extrêmes Ag et Ca.

C - ION IODURE

L'interaction entre l'ion iodure et d'autres ions est plus difficile à étudier. En effet, vu le pouvoir destructurant de l'eau que possède l'ion iodure, il est nécessaire d'étudier plutôt l'interaction I^-, H_2O en fonction des ions associés, que leurs actions directes sur l'ion iodure. Nous nous sommes inspirés de deux travaux (26)(27) concernant l'effet des cations et des anions sur le spectre de transfert électronique de I^- au solvant eau (C.T.T.S) . Cette étude concerne la bande d'absorption U.V. dans la zone 45000 cm^{-1}. Suivant les résultats de (26) la fréquence de cette bande est fonction des anions et des cations formant la solution. Ils remarquent que les anions présentant une affinité pour les protons influent sur la taille de la cavité ionique en restructurant l'eau. Ceci est également en accord avec le classement :

$$H^+ < NH_4^+ << Na^+ < Li^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

concernant les cations ; le déplacement de la bande d'absorption est d'autant plus important que le cation est "gros".

Pour les anions, il montre que le même effet se fait suivant :

$$F^- \gg ClO_4^- > SO_4^{--} > Cl^-$$

mais si l'on augmente la concentration, l'ion sulfate devient prépondérant.

Nous l'avons vérifié expérimentalement en faisant les spectres U.V. des solutions de KI 10^{-4} mole/l seul, et saturées par K_2SO_4, KCl, $KClO_4$.
Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

	I^-	$I^- + SO_4^{--}$	$I^- + Cl^-$	$I^- + ClO_4^-$
$\bar{\nu}$ cm^{-1}	44050	45045	44840	44440

correspondant à la séquence :

$$SO_4^{--} > Cl^- > ClO_4^-$$

La solubilité relative des sels de potassium doit influer sur ce classement, et nous remarquons l'importance de l'ion SO_4^{--} en solution concentrée, importance déjà notée dans l'étude de l'humidification de colonne de sels superposés.

En conclusion, il apparait que le comportement des solutions concentrées est fonction de la destructuration de l'eau solvant, elle même fonction de la nature des ions dissous. Ceux-ci interviennent par leur taille et leur pouvoir accepteur de liaison hydrogène.

Si maintenant , nous étudions plus particulièrement un ion vis à vis des autres ions de la solution, il est beaucoup plus

difficile de trouver une loi générale.
Il semble que la théorie des acides et bases durs et mous de PEARSON (H.S.A.B) peut apporter quelques éléments nouveaux, d'autant plus qu'elle décrit de manière correcte les insolubilités des sels suivant le principe que les ions se lient plus facilement quand leur dureté ou leur mollesse est proche.

Nous avons remarqué que la taille de l'ion sulfate pouvait varier suivant les ions en présence. Il en est sans doute de même pour l'ion nitrate et pour la taille des cavités ioniques dans les solutions d'iodures.

Nous pouvons en déduire que la dureté d'un ion, grandeur déjà relative, doit - lorsqu'on travaille en solution concentrée - varier légèrement suivant la nature et la concentration des autres ions présents dans cette solution. Ceci peut résulter d'une action directe ou se faire par l'intermédiaire du solvant, qui possède lui même sa propre dureté ou mollesse.

CONCLUSION

Notre travail comporte deux parties.

Dans un premier temps , nous avons étudié l'humidification de colonnes de un ou deux sels de potassium à hygroscopicité différentes et les déplacements des anions.

Pour essayer d'interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons, dans une deuxième partie abordé l'étude des interactions ioniques dans les solutions salines concentrées.

Pour des colonnes formées par un seul sel, nous avons montré que pour un sel d'hygroscopicité moyenne, la loi habituelle de fixation d'eau

$$M = mV \frac{f_{\bullet} - f_s}{f_o}$$

était vérifiée, si le temps d'humidification n'est ni trop faible , ni trop grand et la colonne de sel suffisamment longue.

Cette fixation d'eau semble ne plus suivre cette loi si le sel est très ou peu hygroscopique.

Pour les très hygroscopiques, la masse d'eau fixée est plus grande que la valeur théorique, surtout pour les faibles longueurs de colonnes de sels.

Par contre pour les sels très peu hygroscopiques cette fixation d'eau est inférieure à celle attendue.

Nos résultats expérimentaux peuvent s'expliquer de la manière suivante :

Un sel en présence d'une atmosphère humide, absorbe dans un premier temps, l'eau par chimisorption, ensuite une partie de sel se dissout à la surface du cristal, d'où la formation d'une solution saturée qui est entrainée alors par le courant gazeux.

La première fixation n'est pas régie par la loi théorique habituelle puisque la solution saturée n'existe pas encore. Après formation, la fixation d'eau par unité de temps sera alors proportionnelle à $f_o - f_s$. Des phénomènes de sursaturation apparaissent dans le cas de KI.

Nous avons ensuite considéré des colonnes formées par deux sels superposés.

Nous avons étudié les couples suivants :

KI-KCl, KI-KNO_3, KI-K_2SO_4, KI-$KClO_4$, KCl-KI, et K_2SO_4-KI

Les couples de sels présentant une hygroscopicité voisine vérifient la loi

$$M = mV \frac{f_o - f_{ds}}{f_o}$$

où f_{ds} représente la tension de vapeur de la solution doublement saturée.

Pour les couples de sels dont la différence d'hygroscopicité est élevée, cette loi n'est plus applicable.

En considérant la formule donnant la masse d'eau à partir

de la somme des deux quantités d'eau fixées par KI seul

$$M_1 = mV \frac{f_o - f_{SKI}}{f_o}$$

et par le deuxième sel traversé par de l'air à la tension de vapeur de KI

$$M_2 = mV \frac{f_{SKI} - f_{ds}}{f_{SKI}}$$

Soit la masse totale retenue par les deux sels :

$$M' = M_1 + M_2 = mV \left[\frac{f_o - f_{SKI}}{f_o} + \frac{f_{SKI} - f_{ds}}{f_{SKI}} \right]$$

Cette relation nous donne des valeurs voisines de celles obtenues à partir de la première formule pour l'ensemble des couples de sels.

Nous avons noté que lorsque le premier sel est un sel très hygroscopique il est impossible de déterminer si la quantité d'eau fixée sur les deux sels dépend d'une solution doublement saturée ou si elle ne dépend que du premier. Pour préciser le mode de fixation d'eau, nous avons étudié le déplacement des ions dans des colonnes formées de deux sels superposés, conjointement à la rapartition de l'eau fixée.

Nos résultats se résument ainsi :

- Aucun déplacement d'ions en sens inverse du courant gazeux
- Une migration des ions du premier sel dans le second.
- le rapport $\frac{pKI}{pH_2O}$ = constante correspondant à la solution doublement saturée ne fut atteind qu'au bout de 48 à 72 H suivant la nature du second sel.
- L'eau seule est absorbée d'abord en quantité anormalement grande par rapport à la solution doublement saturée et même par rapport à la solution simplement saturée.

. Lorsque KI est placé après K_2SO_4, nous notons une présence d'ions SO_4^{--} trente fois plus grande par rapport à la quantité d'eau fixée que celle donnée par une solution doublement saturée.

Pour tenter d'expliquer le comportement de ces sels, nous avons essayé de voir l'influence de la taille et du pouvoir polarisant des ions sur la structure de l'eau et les ions solvatés. Ce problème très vaste n'a été qu'abordé en essayant de préciser les interactions anioniques.

A partir d'études spectroscopiques (Raman , UV) nous avons conclu que les interactions provoquaient des variations de taille des anions polyatomiques et des cavités ioniques pour les solutions d'iodures. Cette variation de taille semble être fonction de la dureté ou de la mollesse des ions environnants si l'on se réfère au classement de la H.S.A.B. et non du rayon ionique de l'ion sec ou hydraté.

Il nous est impossible pour l'instant de dissocier dans les interactions ioniques, l'interaction directe entre ions et celle faisant intervenir la destructuration de l'eau.

Nous pouvons résumer cette étude des solutions concentrées en remarquant qu'un ion dur ou mou a tendance à durcir ou amollir ses partenaires associés, solvatés ou non. Ceci peut être une méthode d'approche permettant d'accéder aux activités des ions en solution concentrée .

En appliquant ce raisonnement aux colonnes de sels en cours d'humidification , nous voyons l'importance que peut avoir la présence de germes de sels très durs sur un sel mou et vice -versa sur la vitesse et le mécanisme d'humidification.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. LECLERCQ

Thèse d'Ingénieur Docteur - Université de Lille 1963

(2) W.A. WINK

Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946-18-251

(3) GANE

J.Soc. Chem. Ind. 1941-60-44

(4) D.C. LINDSAY

International - Critical - Tables Vol. 2 - 231

(5) J.Y. YEE et R.O. DAVIS

Ind. Eng. Chem. 1944 - 16 - 487

(6) GARLET

Compte Rendu.78ème Congrès Soc Savantes Paris et Dpts. Sect. Sc. 1953 - 355

(7) PASCAL

Masson et Cie - Tome 1.

(8) BESTST - DIESNIS

Bull. Soc. Chim. 1935 - 2 - 1906

(9) J.R. ADAMS et A.R. MERZ

Ind. Eng. Chem. 1929 - 21 - 305

(10) M. QUINTIN

Electrochimie P.U.F

(11) I.PRIGOGINE

Bull.Soc.Chim. Belge 1941 - 50 - 89

(12) R.E. HESTER et R.A. PLANE

Inorg. Chem. 1964 - 3 (5) 769-770

(13) L.PAULING

The nature of the chemical Bond Cornell U.P. Ithaca - N.Y (1939)

(14) D.W.J. CRUICKSHANK

J.Chem.Soc. 1960 - 5112

(15) P.VAST et M.DEPORCQ-STRATMAINS

Communication personnelle - Publication en cours.

(16) K.NAKAMOTO

Infrared spectra of Inorganic and coordination compounds. WILEY - London 1963.

(17) C.CERF

Thèse Lille 1972

(18) G.PALAVIT

Communication personnelle

(19) WELLS

Structural Inorganic Chemistry - Third Edition - Oxford

(20) C.S.Q . PHILIPS et R.J.P. WILLIAMS

Chimie Minérale - Tome 2 DUNOD - Université

(21) R.G. PEARSON

J.Chem.Educ. 1968 - 45 - 581
J.Chem.Educ. 1968 - 45 - 643

(22) Mme C DUBOC

Bull.Soc.Chim. de France Mai 1970
1768-1781

(23) P.M. VOLLMAR

J.Chem.Phys. 1963 - 39 (9) 2236-48

(24) D.F.C MORRIS

Structure and Bonding 1969 - 6 - 157

(25) Mme N. ARNAL et P.VIALLET

C.R.Acad.Sc. Paris 1965 t. 261

(26) D.MEYERSTEIN et A. TREININ

J.Phys.Chem. 1962 - 66 - 446 - 450

(27) G. STEIN et A.TREININ

Trans. Faradaday Soc. 1960 46 - 1393 -1403

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE