

N° d'ordre : 376

50376  
1985  
261

50376  
1985  
261

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR - INGENIEUR**

Mention SPECTROCHIMIE

par

Pierre-Antoine NOIROT

Ingénieur E.N.S.C.L.



## **LOGICIELS D'ETUDE ET DE PREVISION DES EXTRACTIONS PAR SOLVANTS : APPLICATION A LA VALORISATION DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE NICKEL.**

Soutenue le 27 Septembre 1985 devant la Commission d'Examen

MM.	J.F.	LEROY	Président
	G.	NOWOGROCKI	Rapporteur
	J.C.	GAUTIER	
	H.	MASSON	
	A.	ROLLAT	
	M.	WOZNIAK	

*Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire d'Hydrométallurgie de l' Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur WOZNIAK.*

*Je suis heureux de pouvoir témoigner ici du plaisir que j'ai ressenti à travailler avec lui, et de la réelle admiration que j'éprouve à l'égard de sa compétence et de sa très grande disponibilité. Je lui sais gré de ses encouragements ainsi que du climat de confiance qu'il n'a cessé d'entretenir dans son équipe.*

*Qu'il trouve ici l'expression d'une reconnaissance profonde et sincère.*

Monsieur LEROY, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement et lui exprime ma reconnaissance.

Je tiens à remercier également Monsieur NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, mais aussi pour les discussions que nous avons eu ensemble tout au long de cinq années de scolarité à l'E.N.S.C.L.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur MASSON, de la société Minemet Recherche, d'avoir bien voulu témoigner de l'intérêt de ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur GAUTIER, de la Société Nationale des Poudres et Explosifs, ainsi qu'à Monsieur ROLLAT, de la société Rhône-Poulenc, pour avoir examiné ce travail et accepté de participer au jury.

Enfin, je remercie l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie ainsi que la société Minemet Recherche, pour l'aide financière qu'elles ont apportée, et sans laquelle cette étude aurait été impossible.

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : SIMULATION DES DONNEES A L'EQUILIBRE PAR L'UTILISATION D'UN MODELE CHIMIQUE.</u>	5
A. GENERALITES	6
1. Le modèle empirique	
2. Le modèle semi-empirique	
3. Le modèle chimique	7
B. LE PROGRAMME MODEX	10
I - LES EQUILIBRES CHIMIQUES	
II - LES EQUATIONS DE CONSERVATION	12
III - RESOLUTION DU SYSTEME - PROCEDURE ITERATIVE DE GAUSS-NEWTON	14
IV - SORTIES	18
C. EXEMPLES D'UTILISATION DU PROGRAMME	19
I - EXTRACTION DE L'URANIUM EN MILIEU PHOSPHORIQUE	
1. Equilibres en phase aqueuse	
2. Equilibres en phase organique	21
3. Autres simulations	25
II - EXTRACTION DU COBALT DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE NICKEL	27
1. Les complexes chlorure du nickel	
2. Les complexes chlorure du cobalt	
3. Simulation des isothermes de partage	28
III - CONCLUSION	31
Bibliographie	35
<u>CHAPITRE II : REPRESENTATION DE L'ACTIVITE DES ELECTROLYTES A FORCE IONIQUE ELEEVEE : LES CHLOROCOMPLEXES DU COBALT.</u>	37
A. REPRESENTATION DE LA NON IDEALITE	38
I - LES INTERACTIONS DANS UNE SOLUTION D'ELECTROLYTE	
1. Les forces agissant à grande distance	
2. Les forces agissant à courte distance	

II - L'ENERGIE D'EXCES DE GIBBS	39
1. Contribution des interactions à longue distance	40
2. Contribution des interactions à courte distance	
3. Energie d'exces pour une solution réelle	42
III - LES AMELIORATIONS RECENTES	
B. LA REPRESENTATION DE BROMLEY	45
I - EXPRESSION DES CONCENTRATIONS	46
II - EQUATION FONDAMENTALE	
III - LES EXTENSIONS DU MODELE	47
1. Coefficient d'activité d'une espèce inoïque	
2. Coefficient d'activité d'un mélange d'électrolytes	48
3. Activité de l'eau	49
C. MISE EN ŒUVRE DU MODELE DE BROMLEY	52
I - DEFINITION DU PROBLEME	
1. Les lignes d'action	
2. Application	54
II - LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS	55
1. Arrêt des itérations	57
2. Correction des paramètres	58
3. Autres remarques	
4. Organigramme	59
III - PROGRAMME D'AFFINEMENT SUR LES COURBES DE REPARTITION DES ESPECES DU COBALT	
1. Dérivée de $\alpha_i$ par rapport aux $\beta_{jT}$	61
2. Dérivées par rapport aux coefficients $B_j$	62
3. Matrice des dérivées	64
4. Correction des paramètres	
IV - RESULTATS	
D. CONCLUSION	72
Bibliographie	73
<u>CHAPITRE III : LOGICIELS DE SIMULATION ET D'AFFINEMENT DES DONNEES A L'EQUILIBRE, POUR DES ELECTROLYTES CONCENTRES.</u>	75
A. LE PROGRAMME DE SIMULATION G.MODEX	77

I - LE PRINCIPE DE CALCUL	77
II - AUTRE PROCEDE	80
III - SPECIFICITE DU MODELE THERMODYNAMIQUE	81
1. Partage d'un constituant très favorable à la phase organique	
2. Coefficients d'activité dans la phase organique	82
3. Le système d'unités	
4. Réactions électrochimiques	83
5. Données supplémentaires relatives au modèle thermodynamique	
IV - INTRODUCTION DES DONNEES	84
1. Données relatives à chaque constituant	
2. Données relatives à chaque complexe	
3. Données relatives aux interactions	85
V - UTILISATION DU PROGRAMME	86
1. Conditionnement du calcul	
2. Phase de calcul	88
3. Phase d'exploitation	
4. Listing	91
 B. LE LOGICIEL D'AFFINEMENT AFFINEX	 93
I - PROCEDURE	
1. Rappel	
2. Les variables d'affinement	94
3. Calcul des dérivées	
II - REMARQUES	97
1. Corrections des paramètres à affiner	
2. Erreurs sur les paramètres	
3. Rejet des points	100
4. Traitement des réactions d'oxydo-réduction	
5. Changement de configuration	
III - MISE EN OEUVRE DU PROGRAMME	101
1. Fichier de points expérimentaux	
2. Fichier de paramètres	
3. Mise en route	
4. Cycles d'affinement	103
 Bibliographie	 105

CHAPITRE IV : EXTRACTION DU COBALT, DU CUIVRE ET DU MANGANESE

EN MILIEU CHLORURE CONCENTRE, PAR LA TIOA. 107

I - EXTRACTION PAR LES AMINES 108

II - AFFINEMENT DES COEFFICIENTS D'INTERACTION 110

1. Solutions de chlorure de nickel 112

2. Solutions de chlorure de lithium 114

3. Solutions de chlorure de cobalt

III - EXTRACTION DU COBALT 119

1. Hydratation du système extractant 120

2. Isothermes de partage : paramètres ajustables 124

3. Extraction de cobalt en milieu LiCl : résultats 125

4. Transposition du modèle au milieu NiCl<sub>2</sub> 130

5. Affinement des isothermes de partage du cobalt  
en milieu NiCl<sub>2</sub> 132

6. Remarques 136

IV - EXTRACTION DU MANGANESE 140

1. Les chlorocomplexes du manganèse

2. Les coefficients d'interaction

3. Résultat des affinements

V - EXTRACTION DU CUIVRE 141

1. Les chlorocomplexes du cuivre 143

2. Les coefficients d'interaction

3. Résultats des affinements

VI - CONCLUSION

Bibliographie 155

CHAPITRE V : CALCUL DES INSTALLATIONS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

A CONTRE COURANT. 157

A. SCHEMA GENERAL D'UNE INSTALLATION 159

B. LES EQUATIONS DE BASE 163

1. Equations de bilan

2. Procédure de calcul 166

3. Neutralité électrique 168

4. Calcul des débits instantanés à chaque étage 171

5. Problèmes de convergence

6. Listing du programme INSTALLEX

C. EXEMPLES	172
I - INSTALLATIONS HYPOTHETIQUES	
II - INSTALLATION D'EXTRACTION - LAVAGE - REEXTRACTION	175
III - ELIMINATION DU CUIVRE	179
IV - INSTALLATION TYPE FALCONBRIDGE	182
V - AUTRE TYPE DE SCHEMA	183
 Bibliographie	 183
 <u>RESUME ET CONCLUSION</u>	 185
 ANNEXE I : PARTIE EXPERIMENTALE	 189
ANNEXE II : PROGRAMME G.MODEX	
A. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES	195
B. LISTING	198
 ANNEXE III : PROGRAMME AFFINEX	
A. EXPRESSION ANALYTIQUE DES DERIVEES	211
B. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES	220
C. LISTING	222
 ANNEXE IV : PROGRAMME INSTALLEX	
A. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES	239
B. LISTING	240



## LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES

$A_\gamma$	Coefficient de Debye-Hückel, exprimé dans l'échelle des logarithmes décimaux. $A_\gamma = 0,511 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ à 25°C.
$A_\phi$	$A_\gamma / 3$
$B_M^X$	Coefficient d'interaction entre les espèces M et X, selon la représentation de Bromley.
$B_M \delta_M$	Coefficients d'interaction individuels de l'espèce M.
B	Coefficient d'interaction global selon Bromley.
$B_j$	Paramètre d'interaction d'indice j.
$B_n \overline{B}_n$	Bilan de charge à l'étage n, dans les phases aqueuses et organiques.
$C_i$	Molarité de l'espèce i.
D	Intermédiaire de calcul ( II.56 p.61 )
$D_i(\lambda)$	Densité optique de la solution i à la longueur d'onde $\lambda$ .
$\mathcal{F}$	Symbole du Faraday, 96489 Coulombs.
$G^{\text{ex}}$	Enthalpie libre d'excès de Gibbs.
I	Force ionique.
$K_{p_n}$	Coefficient de partage à l'étage n, du constituant courant.
$M_w$	Masse moléculaire du solvant, ici l'eau.
$M_i$	Masse moléculaire de l'espèce i.
$P_j$	Paramètre d'indice j.
$R_i$	Facteur d'activité intervenant dans l'équation de formation de $\text{CoCl}_i$ ( II.55 ).
$V_k$	Variable d'affinement d'indice k.
$Y_{i,n}$	Variable d'affinement i mesurée à l'expérience n.
$Z_i$	Charge de l'espèce i.
$a_{\text{Cl}^-}$	Activité de l'ion chlorure.
$a_i$	Activité de l'espèce i. Autre notation : {i}

$m_i$	Molalité de l'espèce $i$ .
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce $i$ .
$n_w$	Nombre de moles de solvant.
$q_x$	Quantité totale du constituant X, exprimée en nombre de moles.
$v$	Volume de la phase aqueuse ou masse d'eau dans cette phase.
$\bar{v}$	Volume de la phase organique.
$\{i\}$	Activité de l'espèce $i$ . Autre notation : $a_i$ .
$[i]$	Concentration de l'espèce $i$ , en molalité ou molarité.
$\alpha$	Coefficient d'amortissement.
$\alpha_i$	Abondance relative du chlorocomplexe $\text{CoCl}_i$ : $( \alpha_i = \frac{[\text{CoCl}_i^{(2-i)}]}{[\text{Co}]_T} )$
$\beta_j$	Constante globale apparente de stabilité de l'espèce $j$ .
$\beta_{jT}$	Constante globale thermodynamique de stabilité de l'espèce $j$ .
$\beta_{ij}$	Coefficient d'interaction moléculaire.
$\beta^0, \beta^1$	Coefficients d'interaction dans la représentation de Pitzer.
$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'espèce $i$ .
$\gamma_{\pm}$	Coefficient d'activité moyen d'un électrolyte.
$\xi$	Potentiel d'électrode ( /SHE)
$\xi_0$	Potentiel normal ( /SHE)
$\bar{v}$	Coefficient stoechiométrique moyen.
$\mu_i$	Potentiel chimique de l'espèce $i$ .
$\phi$	Coefficient osmotique.
$\phi_a$	Symbolisation de la phase aqueuse.
$\phi_o$	Symbolisation de la phase organique.
$\sigma$	Déviatation standard.
$\lambda$	Longueur d'onde.
$\omega$	Coefficient d'hydratation.
$\epsilon_i$	Coefficient d'extinction molaire de l'espèce $i$ .

## **INTRODUCTION**

Au cours de ces dernières années, l'extraction liquide-liquide s'est affirmée comme une technique à part entière de l'hydrométallurgie moderne, pour l'enrichissement, la séparation et la purification des ions métalliques [1]. Son développement spectaculaire tient à la demande croissante de métaux toujours plus purs, de métaux peu courants et à la nécessité de traiter des minerais plus pauvres ou de complexité croissante. Elle a ainsi rejoint les rangs d'autres opérations unitaires en y ajoutant certaines caractéristiques propres à la lutte constante pour la diminution des prix de revient. Faut-il rappeler qu'il y a une trentaine d'années, elle n'intervenait que dans le domaine du nucléaire ou ne s'appliquait qu'à des métaux peu communs tels que le zirconium, l'hafnium, le niobium et le tantale. Evidemment, la chimie analytique utilise l'extraction par solvants depuis longtemps. Pourtant, les exigences et les objectifs de l'analyse sont tout à fait différents de ceux d'un procédé de production industriel rentable.

Dans ce contexte, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au calcul des unités d'extraction, les paramètres à prendre en considération étant le nombre d'étages, leur disposition, les débits des différentes phases et surtout leur composition. L'étude des équilibres de partage, entre phase aqueuse et phase extractante, est alors essentielle. L'obtention de ces données demande un travail considérable et coûteux. En effet, les données expérimentales doivent être représentatives de situations pouvant exister aux différents étages de l'installation où les coefficients de distribution d'un métal vont dépendre, dans le cas d'un système à multiconstituants, de la concentration des autres.

Il nous est donc apparu essentiel de pouvoir modéliser les données de partage - qui sont des données d'équilibre - en nous appuyant sur les phénomènes réels impliqués dans l'extraction (interactions physiques et chimiques) de manière que les extrapolations, en dehors des conditions de détermination, présentent une fiabilité maximale. Le modèle peut alors être appliqué à la prévision et à l'optimisation des schémas d'extraction. Evidemment, la complexité des systèmes imposait l'utilisation de l'informatique. Pour situer l'état actuel des recherches dans ce domaine, nous ne ferons, pour l'instant, que citer les conclusions de C. Hanson [2], lors du congrès ISEC 1980 (International Solvent Extraction Conference) : "Pour des systèmes comportant des métaux qui impliquent des interactions chimiques, des modèles basés sur ces interactions ont été proposés mais ils ne se sont pas révélés nettement supérieurs aux approches empiriques ou semi-empiriques "... Il y a un besoin important dans ce domaine et plus particulièrement pour les systèmes à multiconstituants".

Quant à l'application des logiciels, nos efforts se sont essentiellement portés sur les extractions de métaux ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) en milieu chlorure par un système extractant contenant le chlorhydrate de tri-iso-octylamine (TIOA :  $\text{R}_3\text{NHCl}$  avec  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ). Industriellement, ce type d'extraction est pratiqué, par exemple, par Falconbridge [3] et par la Société Métallurgique le Nickel qui produisent du nickel par voie hydrométallurgique.

Le procédé Minemet Recherche, schématisé sur la figure ci-après, est utilisé par cette dernière. La solution de lixiviation, résultant de l'attaque du concentré - la matte - est valorisée et purifiée avant l'électrolyse.

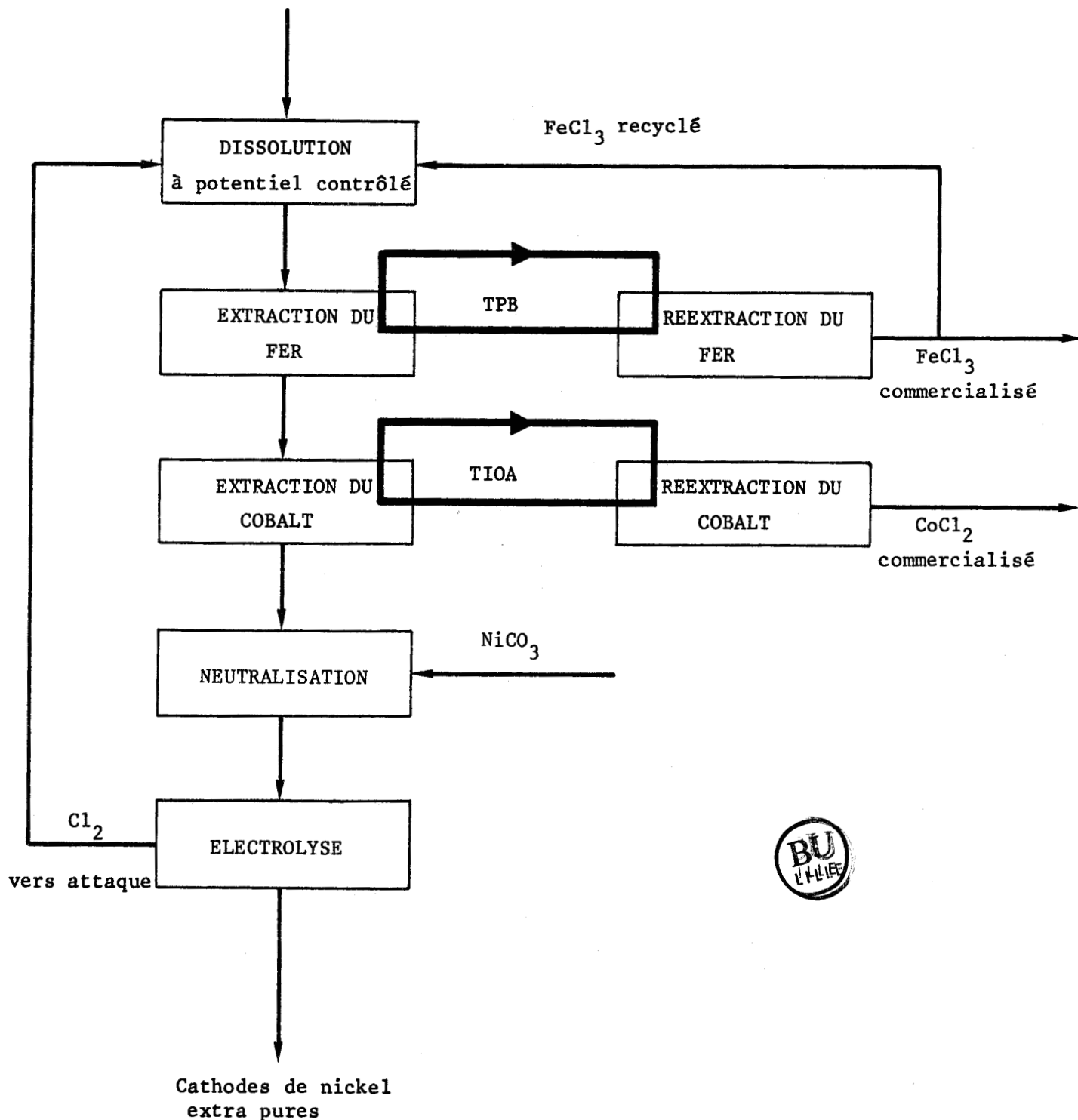
Dans les circuits d'extraction du cobalt, qui nous concernent tout particulièrement, vont interférer du cuivre et du manganèse. Pour une valorisation satisfaisante du chlorure de cobalt, il est donc nécessaire de rationaliser les processus d'extraction et de réextraction. La simulation doit, dans un premier temps, permettre d'orienter l'organisation de purges spécifiques.

Elle serait également, pour le plus long terme, un moyen puissant d'investigation dans le cas d'une alimentation diversifiée conduisant à des entrées d'impuretés variables et plus importantes.

Matte de nickel

- 3 -

Ni 74 %  
S 20 %  
Fe, Co, Cu, Mn . . .



PURIFICATION DE LA MATTE DE NICKEL

Schéma de principe

L'exposé de nos résultats suivra assez sensiblement la chronologie de nos travaux et comportera :

1. La simulation, par un modèle purement chimique de données à l'équilibre, une incursion y sera d'ailleurs faite, dans l'extraction de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique, par un nouvel extractant.
2. La mise au point d'un modèle thermodynamique applicable aux mélanges d'électrolytes forts et d'électrolytes faibles que sont les complexes.
3. Les logiciels d'affinement et de modélisation basés sur les grandeurs thermodynamiques caractéristiques du système.
4. Le traitement des données expérimentales concernant l'extraction de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , en milieu chlorure, par la TIOA.
5. Le calcul des installations.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.S. FLETT, *Chemistry and Industry*, (1977), 706-712.
- [2] C. HANSON, Plenary lecture 80-I, Congrès ISEC (1980), Liège.
- [3] Falconbridge Nickel Mines Limited, Patent 1.384.346 (Br) (1975).



**CHAPITRE I**

**SIMULATION DES DONNEES A L'EQUILIBRE  
PAR L'UTILISATION D'UN MODELE CHIMIQUE**

Dans le domaine de l'extraction des métaux par solvants, qu'il s'agisse du calcul des installations, ou bien de la recherche des conditions opératoires optimales, il est primordial de connaître la distribution d'un métal entre les deux phases, à savoir son isotherme de partage qui relie sa concentration totale en phase organique à sa concentration en phase aqueuse.

Mais pour des systèmes à multiconstituants dans lesquels interviennent des compétitions entre espèces, l'accession à ces isothermes, qui sont alors dépendantes, requiert une masse importante de travail expérimental. C'est pour s'en affranchir que la modélisation d'un nombre restreint de points judicieusement choisis apparaît comme un outil avantageux, tant sur le gain de temps que sur les possibilités ultérieures qu'il offre. Conscientes de l'enjeu de nombreuses équipes y ont consacré une partie de leurs efforts, aidés en cela par le développement spectaculaire de l'informatique et des micro-ordinateurs.

## A. GENERALITES

La justesse d'une modélisation tient en partie au modèle sur lequel elle se fonde. FORREST et HUGHES [1] répartissent en trois catégories les différents modèles qui représentent la fonction de partage  $f$  définie par

$$\bar{S} = f(S)$$

qui relie la concentration totale  $\bar{S}$  d'un soluté dans la phase organique, à sa concentration totale  $S$  dans la phase aqueuse.

### 1. Le modèle empirique

Il est ainsi dénommé car l'approche de la fonction  $f$  utilise une expression mathématique paramétrée qui est suggérée par l'allure de la courbe à modéliser. Ce type de modèle allie la simplicité et la rapidité de mise en oeuvre avec une bonne précision pour un nombre de paramètres souvent limité. En revanche, du fait de l'absence de liens avec le phénomène modélisé, son extrapolation peut s'avérer risquée et son utilisation se limite au domaine couvert par l'expérimentation.

### 2. Le modèle semi-empirique

Tout comme le précédent, il est basé sur une expression mathématique, mais qui traduit ici un phénomène physico-chimique présentant des analogies avec le partage d'un métal entre deux phases liquides. On exploite entre autres les similitudes avec les équilibres liquide-vapeur [2] ou l'adsorption d'un soluté gazeux par un solide [3]. Dans ce cas, l'équation de Langmuir transposée au contact liquide-liquide prend la forme :

$$D = D' \left( 1 - \frac{y}{y_s} \right)$$

dans laquelle  $y$  représente la concentration organique totale du soluté et  $y_s$  sa concentration limite,  $D$  le coefficient de partage et  $D'$  sa limite lorsque  $y$  tend vers zéro.

### 3. Le modèle chimique

Il suppose la connaissance des équilibres chimiques intervenant au cours de l'extraction. Les lois d'action de masse correspondantes et les relations de conservation des espèces conduisent à un système d'équations non linéaires, que l'on soumet ou non à des simplifications afin d'en faciliter la résolution.

Ce type de modèle, le plus usité des trois, a été mis en oeuvre dans l'extraction de nombreux métaux par des solvants les plus divers. A titre d'exemple, citons les travaux de HARRINGTON [4] sur le système  $UO_2^{2+}-NO_3^-$  - TBP et ceux de WHEWELL et HUGHES [5] sur le système  $Cu^{2+}-H_2SO_4-LIX64N$ . L'extraction des chlorures métalliques par des amines à longue chaîne a également fait l'objet de simulations sur modèle chimique [6]. Il est admis que l'équilibre responsable du partage du métal  $M^{2+}$  entre les deux phases est le suivant :



dont la constante d'équilibre K s'écrit :

$$(I.1) \quad K = \frac{[\overline{(R_3R'N)_2MCl_4}] [Cl^-]^2}{[MCl_4^{2-}] [\overline{R_3R'NCl}]^2}$$

Si en outre, on considère les équilibres de formation des complexes  $MCl_j^{(2-j)}$ , on doit introduire leur constante de stabilité respective  $\beta_j$  et en particulier celle du complexe  $MCl_4^{2-}$ , dont la concentration s'écrit alors :

$$[MCl_4^{2-}] = \beta_4 [M^{2+}] [Cl^-]^4$$

Le coefficient de partage du métal, D que l'on désire exprimer en fonction des variables  $[Cl^-]$  et  $[\overline{R_3R'NCl}]$  s'écrit :

$$(I.2) \quad D = \frac{\overline{M}}{M} = \frac{[\overline{(R_3R'N)_2MCl_4}]}{[M^{2+}] + \sum_j [MCl_j^{(2-j)}]}$$

$$(I.3) \quad D = \frac{[\overline{(R_3R'N)_2MCl_4}]}{[M^{2+}] (1 + \sum_j \beta_j [Cl^-]^j)}$$

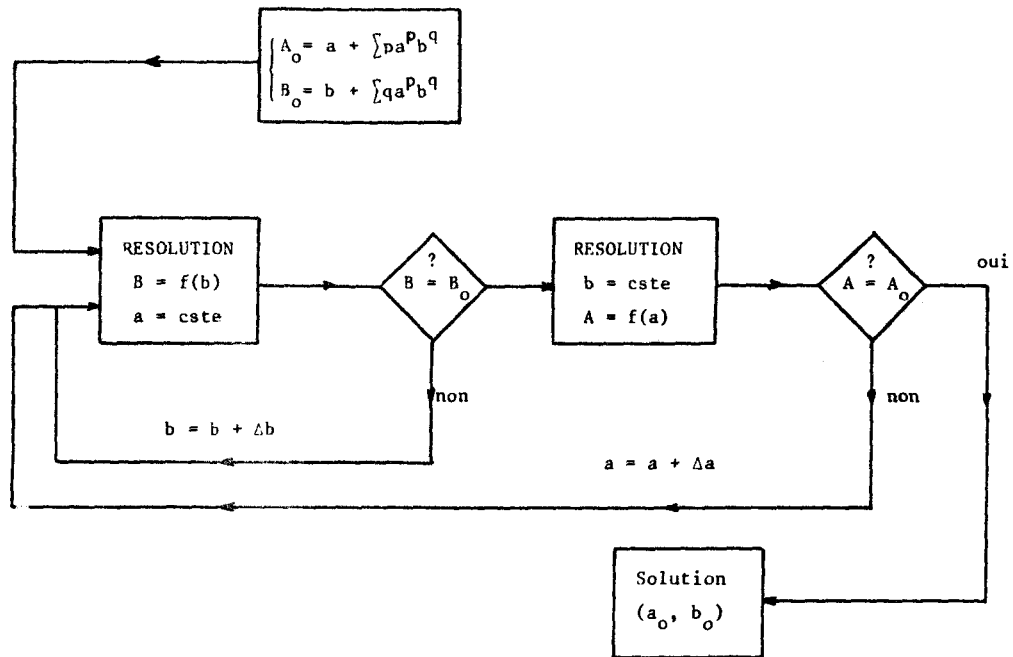
soit, en éliminant la concentration du complexe extrait entre les équations (I.1) et I.3) :

$$(I.4) \quad D = K\beta_4 [Cl^-]^2 \overline{[R_3R'NCl]}^2 / (1 + \sum_j \beta_j [Cl^-]^j)$$

Ce genre d'expression, dans laquelle la fonction est exprimée de façon explicite par rapport aux variables, constitue la grande majorité des modèles chimiques. Leur développement est simple et ne nécessite pas de grandes capacités de calcul. Toutefois, sa rigidité présente un inconvénient majeur. Etant donné la complexité des systèmes chimiques, certaines réactions peuvent interférer avec les réactions principales, induisant inévitablement des erreurs d'ajustement. Il faut alors modifier le modèle par l'adjonction d'équilibres chimiques supplémentaires, ce qui oblige à une refonte des équations et à une intervention à l'intérieur du programme.

Pour s'en prémunir, des logiciels de modélisation plus généraux, basés sur un modèle chimique non spécifique, ont été mis au point. La prise en compte d'un nouvel équilibre s'effectue très simplement par l'introduction de sa constante de stabilité et de la stoechiométrie des espèces formées par rapport à un jeu de constituants prédéterminé. Le système d'équations est traité sans simplification par des algorithmes appropriés et aucune intervention n'est nécessaire hormis les interrogations habituelles prévues par le programmeur. C'est à l'heure actuelle le logiciel de simulation HALTAFALL 7 qui est l'un des plus généraux dans cette catégorie. Cependant, les programmes généraux sont sujets à quelques limitations malgré leur grande polyvalence.

. La première concerne la résolution du système d'équations non linéaires auquel on aboutit inévitablement. HALTAFALL procède par itérations successives en maintenant constantes à tour de rôle n-1 de ses n variables selon le schéma suivant :



. La seconde limitation des programmes généraux touche leur capacité à traiter les réactions chimiques en système bi ou triphasé (précipitation) ainsi que les réactions d'oxydo-réduction. Peu de logiciels, hormis HALTAFALL, présentent conjointement toutes ces possibilités.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du programme MODEX de simulation des données à l'équilibre, exclusivement basé sur des interactions chimiques. Ecrit pour micro-ordinateur, il manifeste une grande flexibilité, ce qui rend possible la simulation de données très diverses. Ce programme, dans un second temps, sera testé sur des données expérimentales liées d'une part à la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique par un nouvel extractant, et d'autre part à l'extraction du cobalt, en milieu chlorure, par le chlorhydrate de tri-iso-octylamine. L'applicabilité et donc les limitations de ce type de programme pourront ainsi être précisées.

B. LE PROGRAMME MODEX

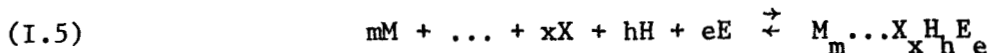
Dérivant d'un programme non publié [8] consacré au calcul des équilibres dans une phase liquide unique, ce logiciel (MODélisation des EXtractions par solvant) est conçu pour simuler toute grandeur à l'équilibre résultant du partage de métaux entre deux phases liquides immiscibles.

Il est fondé sur un modèle chimique général qui s'adapte aisément à tout problème particulier, si complexe soit-il, grâce à la flexibilité d'un langage conversationnel. Les réactions d'oxydo-réduction et de précipitation sont prises en compte, sans limitation du nombre d'équilibres ni du nombre d'espèces chimiques, jusqu'à concurrence de la capacité mémoire disponible.

Son principe repose sur le fait que si tous les facteurs d'équilibre sont connus, ainsi que les concentrations totales, il est possible de calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces, et partant de là, de simuler toute courbe expérimentale. Contrairement à HALTAFALL, la résolution du système utilise l'algorithme de Gauss-Newton [9], qui autorise, du fait de sa célérité, la transposition du programme sur tout micro-ordinateur. Le MODEX est écrit en hpl pour un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825 A de 23 K-octets de mémoire vive.

I - LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Quelle que soit la phase dans laquelle elle a lieu, la formation de l'espèce  $M_m \dots X_x H_h E_e$  peut-être décrite par la réaction générale :



dans laquelle E est l'électron, M, ..., X, H étant des constituants quelconques à partir desquels sont composées les autres espèces. Les coefficients stoechiométriques m, ..., x, h, e peuvent être nuls, positifs ou négatifs, entiers ou décimaux. A cette espèce correspond une constante de stabilité thermodynamique

$$(I.6) \quad \beta_T = \frac{\{M_m \dots X_x H_h E_e\}}{\{M\}^m \dots \{X\}^x \{H\}^h \{E\}^e}$$

où {} désigne l'activité.

Cette formulation peut-être étendue aux équilibres redox à condition de définir {E} comme une activité fictive de l'électron. L'équation (I.6) peut s'écrire :

$$(I.7) \quad - \ln\{E\} = \frac{1}{e} \ln \beta_T + \frac{1}{e} \ln \frac{\{M\}^m \dots \{X\}^x \{H\}^h}{\{M_m \dots X_x H_x E_e\}}$$

qui, au facteur  $\frac{RT}{\mathcal{F}}$  près est équivalente à l'équation de Nernst, si l'on suppose que  $-\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\{E\} = \xi$

$$(I.8) \quad \text{et} \quad \frac{RT}{e\mathcal{F}} \ln \beta_T = \xi_0$$

où  $\xi$  est le potentiel d'électrode et  $\xi_0$  le potentiel standard, R la constante des gaz parfaits et  $\mathcal{F}$  le nombre de Faraday.

Cette formulation introduite par SILLEN [10] est précieuse car elle permet un traitement homogène des équations.

L'activité d'une espèce i peut-être reliée à sa concentration par un coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , excepté pour l'électron, pour lequel un tel coefficient n'a pas de sens. Les concentrations à l'équilibre symbolisées par [] apparaissent dans une constante de stabilité globale définie par :

$$(I.9) \quad \beta = \frac{[M_m \dots X_x H_x E_e]}{[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e} = \frac{\gamma_M^m \dots \gamma_X^x \gamma_H^h}{\gamma_{M_m} \dots \gamma_{X_x} \gamma_{H_x} \gamma_{E_e}} \beta_T$$

Une valeur additionnelle, 0 ou 1, est assignée à chaque espèce pour indiquer si sa formation a lieu en phase aqueuse ou en phase organique. Pour éviter toute confusion, les espèces organiques seront surlignées, de même que leur constante de stabilité  $\bar{\beta}$ . Dans le cas où une espèce est distribuée entre les deux phases, elle admet deux constantes de stabilité, dont le rapport  $\bar{\beta} / \beta$  représente sa constante de partage.



L'équation (I.6) peut également décrire l'apparition d'un précipité, qui sera caractérisé par son produit de solubilité :

$$(I.10) \quad S = [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e = S_T (\gamma_M^{-m} \dots \gamma_X^{-x} \gamma_H^{-h})$$

## II - LES EQUATIONS DE CONSERVATION

Chaque constituant donne lieu à une équation de conservation. Pour le constituant X, elle s'écrira :

$$(I.11) \quad q_{Xc} = v[X] + v \sum x [M_m \dots X_x H_h E_e] + \bar{v} \sum x \overline{[M_m \dots X_x H_h E_e]} + x_i q_i + \dots + x_p q_p$$

ou encore :

$$(I.12) \quad q_{Xc} = v[X] + v \sum x \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum x \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + x_i q_i + \dots + x_p q_p$$

avec  $v$  le volume de la phase aqueuse et  $\bar{v}$  celui de la phase organique,  $q_i$  le nombre de mole du précipité  $M_{m_i} \dots X_{x_i} H_{h_i} E_{e_i}$ .

L'indice  $c$  indique que la quantité totale  $q_{Xc}$  de X est calculée d'après des valeurs approchées des concentrations libres, par opposition à  $q_X$  qui est une valeur connue, et qui représente les quantités totales de X introduites dans les deux phases (c.a.d  $X_T$  et  $\bar{X}_T$ ), soit

$$(I.13) \quad q_X = v X_T + \bar{v} \bar{X}_T$$

$q_X$  est naturellement la valeur limite de  $q_{Xc}$  à la convergence.

Si les coefficients d'activité sont supposés constants, il découle alors de l'équation (I.9) que les paramètres  $\beta$  représentent réellement des constantes de formation (cependant non thermodynamiques). Inversement, lorsque la force ionique varie, ces  $\beta$  ne restent pas constants. Si ces variations restent modérées, la valeur introduite dans le modèle est une moyenne qui englobe les fluctuations des coefficients d'activité. C'est pourquoi ces paramètres sont appelés "constantes d'équilibre apparentes".

Nous verrons par la suite que de larges variations de la force ionique induisent des erreurs sur les ajustements.

Lorsqu'un précipité  $i$  est présent à l'équilibre, on peut écrire son produit de solubilité de la façon suivante :

$$(I.14) \quad \text{Ln} S_{ic} = m_i \text{Ln}[M] + \dots + x_i \text{Ln}[X] + h_i \text{Ln}[H] + e_i \text{Ln}\{E\}$$

et quand on considère  $n$  constituants et  $p$  précipités, on obtient le système de  $(n+p)$  équations :

$$(I.15) \quad \begin{aligned} q_{Mc} &= v[M] + v \sum m \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\ &\quad + \bar{v} \sum m \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e + m_1 q_1 + m_2 q_2 + \dots + m_p q_p \\ q_{Xc} &= v[X] + v \sum x \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\ &\quad + \bar{v} \sum x \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e + x_1 q_1 + x_2 q_2 + \dots + x_p q_p \\ q_{Hc} &= v[H] + v \sum h \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\ &\quad + \bar{v} \sum h \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e + h_1 q_1 + h_2 q_2 + \dots + h_p q_p \\ q_{Ec} &= 0 + v \sum e \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\ &\quad + \bar{v} \sum e \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e + e_1 q_1 + e_2 q_2 + \dots + e_p q_p \\ \text{Ln} S_{1c} &= m_1 \text{Ln}[M] + \dots + x_1 \text{Ln}[X] + h_1 \text{Ln}[H] + e_1 \text{Ln}\{E\} \\ \text{Ln} S_{2c} &= m_2 \text{Ln}[M] + \dots + x_2 \text{Ln}[X] + h_2 \text{Ln}[H] + e_2 \text{Ln}\{E\} \\ &\quad \vdots \\ \text{Ln} S_{pc} &= m_p \text{Ln}[M] + \dots + x_p \text{Ln}[X] + h_p \text{Ln}[H] + e_p \text{Ln}\{E\} \end{aligned}$$

où  $[M]$ , ...,  $[X]$ ,  $[H]$ , représentent les concentrations à l'équilibre des constituants  $M$ ,  $X$ ,  $H$ . Puisque l'électron n'est pas une espèce réellement présente, le premier terme de son équation de conservation est nul.

Evidemment, lorsque des concentrations libres sont imposées (par exemple  $[H^+]$  en cas de pH fixé), les équations de bilan correspondantes disparaissent du système.

### III - RESOLUTION DU SYSTEME - PROCEDURE ITERATIVE DE GAUSS-NEWTON

La résolution du système non linéaire (I.15) dont  $[M], \dots, [X], [H], [E]$  et  $q_i$  sont les inconnues, procède par la méthode de Gauss-Newton. Un développement des fonctions  $q_{Mc}$  à  $\ln S_{pc}$  suivant une série de Taylor limitée au premier ordre, conduit à un système linéaire.

En effet, pour le constituant X, on obtient

$$(I.16) \quad q_X - q_{Xc} = \sum_{J=M}^{J=E} \frac{\partial q_{Xc}}{\partial [J]} ([J]^* - [J]) + \sum_{i=1}^P \frac{\partial q_{Xc}}{\partial q_i} (q_i^* - q_i)$$

ou encore

$$(I.17) \quad q_X - q_{Xc} = \sum_{J=M}^{J=E} [J] \frac{\partial q_{Xc}}{\partial [J]} \frac{\Delta [J]}{[J]} + \sum_{i=1}^P q_i \frac{\partial q_{Xc}}{\partial q_i} \frac{\Delta q_i}{q_i}$$

où  $\Delta [J] = [J]^* - [J]$  et  $\Delta q_i = q_i^* - q_i$  sont les corrections à appliquer aux valeurs de départ  $[J]$  et  $q_i$  pour se rapprocher de leur valeur limite  $[J]^*$  et  $q_i^*$ . L'usage de corrections relatives permet de travailler sur des termes du même ordre de grandeur et de simplifier les dérivations analytiques en utilisant  $[J] \frac{\partial q_{Xc}}{\partial [J]}$  plutôt que  $\frac{\partial q_{Xc}}{\partial [J]}$ .

Le remplacement des dérivées de l'équation (I.17) par leur expression analytique donne :

$$\begin{aligned}
 (I.18) \quad q_X - q_{Xc} = & (v \Sigma x m \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\
 & + \bar{v} \Sigma x m \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e) \frac{\Delta [M]}{[M]} + \dots \\
 & + (v [X] + v \Sigma x^2 \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\
 & + \bar{v} \Sigma x^2 \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e) \frac{\Delta [X]}{[X]} \\
 & + (v \Sigma x h \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\
 & + \bar{v} \Sigma x h \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e) \frac{\Delta [H]}{[H]} \\
 & + (v \Sigma x e \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e \\
 & + \bar{v} \Sigma x e \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h \{E\}^e) \frac{\Delta \{E\}}{\{E\}} \\
 & + x_1 q_1 \left( \frac{\Delta q_1}{q_1} \right) + x_2 q_2 \left( \frac{\Delta q_2}{q_2} \right) + \dots + x_p q_p \left( \frac{\Delta q_p}{q_p} \right)
 \end{aligned}$$

avec  $v[X] = 0$  lorsque  $X = E$ .

Enfin, en ajoutant les produits de solubilité développés, on obtient finalement un système d'équations qui est exprimé ici en notation matricielle.

$$(I.19) \quad \begin{pmatrix} q_M - q_{Mc} \\ \vdots \\ q_J - q_{Jc} \\ \vdots \\ q_X - q_{Xc} \\ q_H - q_{Hc} \\ q_E - q_{Ec} \\ \ln S_1 - \ln S_{1c} \\ \vdots \\ \ln S_p - \ln S_{pc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{mm} \dots C_{mj} \dots C_{mx} & C_{mh} & C_{me} & m_1 q_1 \dots m_p q_p \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{jm} \dots C_{jj} \dots C_{jx} & C_{jh} & C_{je} & j_1 q_1 \dots j_p q_p \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{xm} \dots C_{xj} \dots C_{xx} & C_{xh} & C_{xe} & x_1 q_1 \dots x_p q_p \\ C_{hm} \dots C_{hj} \dots C_{hx} & C_{hh} & C_{he} & h_1 q_1 \dots h_p q_p \\ C_{em} \dots C_{ej} \dots C_{ex} & C_{eh} & C_{ee} & e_1 q_1 \dots e_p q_p \\ m_1 \dots j_1 \dots x_1 & h_1 & e_1 & 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ m_p \dots j_p \dots x_p & h_p & e_p & 0 \dots 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta [M] / [M] \\ \vdots \\ \Delta [J] / [J] \\ \vdots \\ \Delta [X] / [X] \\ \Delta [H] / [H] \\ \Delta \{E\} / \{E\} \\ \Delta q_1 / q_1 \\ \vdots \\ \Delta q_p / q_p \end{pmatrix}$$

où  $C_{jj} = v[J] + v \sum_j^2 \beta[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum_j^2 \bar{\beta}[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e$   
 avec  $v[J] = 0$  lorsque  $J = E$   
 et  $C_{xj} = C_{jx} = v \sum x_j \beta[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum x_j \bar{\beta}[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e$

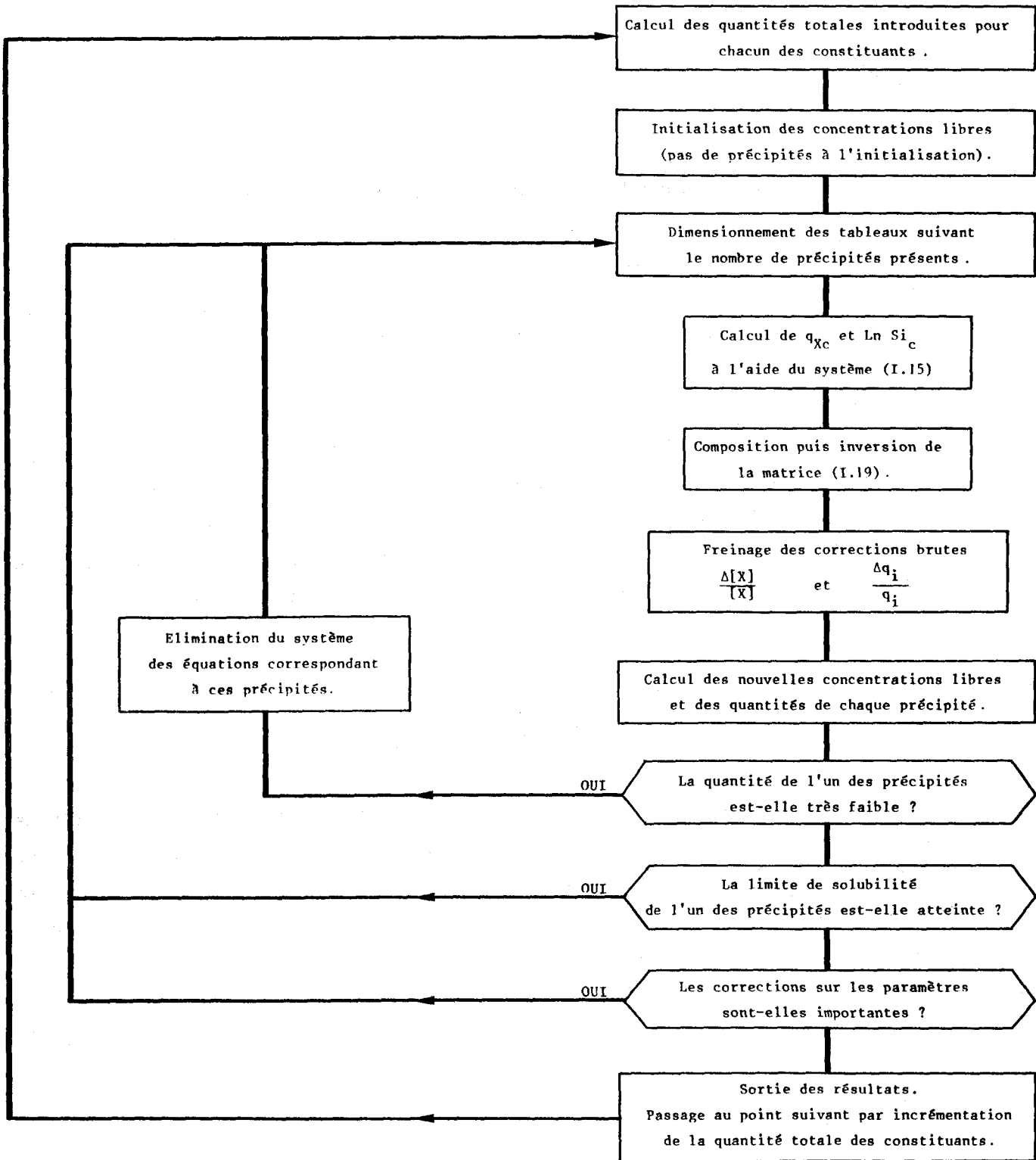
Les corrections relatives provenant de la résolution matricielle sont ensuite appliquées aux valeurs de départ suivant la fonction :

$$(I.20) \quad [X]^* = [X] \exp \left( \frac{\Delta[X]}{[X]} \right)$$

qui évite ainsi à  $[X]^*$  de prendre des valeurs négatives, surtout en début de calcul. Cependant, la présence de l'exponentielle oblige à limiter les corrections. Les valeurs améliorées sont ensuite ré-injectées dans le calcul en tant que  $[X]$ .

Après chaque itération, tous les produits de solubilité sont testés de façon à contrôler la présence réelle de chaque précipité. Lorsque chacune des corrections relatives est inférieure à un seuil prédéterminé, la procédure d'itération est interrompue et la concentration à l'équilibre de chaque constituant est mémorisée. Puis, la concentration totale de l'un ou de plusieurs constituants est incrémentée, créant de nouvelles conditions pour le calcul du point suivant. De proche en proche, on obtient ainsi la courbe désirée.

L'organigramme qui suit rassemble les opérations qui se succèdent au cours d'un calcul.



Organigramme du programme MODEX

#### IV - SORTIES

La sortie des résultats, tant aux tracés qu'à l'impression, est très flexible. Ainsi, pour l'ordonnée  $Y_{\text{calc}}$  ou pour l'abscisse  $X_{\text{calc}}$ , il est possible de sélectionner toute combinaison linéaire de concentrations à l'équilibre (aqueuses, organiques, précipités). De plus, les logarithmes de ces fonctions peuvent être également obtenus sous forme  $K \log Y_{\text{calc}}$  ou  $K' \log X_{\text{calc}}$ ,  $K$  et  $K'$  étant des constantes. Quelques unes de ces possibilités seront illustrées dans la seconde partie.

De plus, le programme a été employé à d'autres fins. En effet, certaines constantes d'équilibre étant inconnues ou inadéquates, MODEX a permis leur estimation. On fait alors varier les valeurs des  $\beta$  jusqu'à ce que les points expérimentaux ( $X_{\text{exp}}$ ,  $Y_{\text{exp}}$ ) soient correctement restitués par la courbe calculée. Les valeurs retenues correspondent alors à une reliabilité  $R$  minimale.

$$(I.21) \quad R = \left( \frac{\sum (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}})^2}{\sum Y_{\text{exp}}^2} \right)^{1/2}$$

Evidemment, cette démarche présente d'autant plus de risques que les paramètres à estimer sont nombreux et corrélés. Il aurait en effet été nécessaire d'écrire un programme d'affinement. Cependant, en anticipant, on peut dire que le modèle chimique présente des limitations, et que par soucis d'efficacité, nous n'avons pas jugé utile d'entreprendre sa mise au point.

C. EXEMPLES D'UTILISATION DU PROGRAMME

I - EXTRACTION DE L'URANIUM EN MILIEU PHOSPHORIQUE [14]

MODEX a été appliqué à des données concernant la récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique au moyen d'un nouvel extractant diphosphonique



synthétisé et mis en oeuvre par MINEMET RECHERCHE [19] (Centre de Recherches du groupe IMETAL, Trappes) dont l'étude s'est limitée à l'échelle du laboratoire.

Nous avons essentiellement examiné l'influence des paramètres prépondérants sur les performances de l'extraction ; ce sont :

- La concentration de l'acide phosphorique, complexant puissant qui va s'opposer à l'extraction et modifier les potentiels rédox.

- Le taux de réduction de la solution, mesuré par le rapport Fe(II)/Fe total. Le Fe (III) influe sur l'extraction de U(IV) en étant d'une part extrait lui-même, et d'autre part, en oxydant U(IV) en U(VI) qui est moins extractible. La réduction de la solution par le fer métallique a d'ailleurs été proposée pour améliorer la récupération de l'uranium.

Les conditions opératoires et des détails expérimentaux sont rassemblés en annexe I.

La modélisation s'est déroulée en deux approches, la première concernant les espèces aqueuses, et la seconde, le système complet.

1. Equilibres en phase aqueuse

1.1. impliquant le fer

BAES a mesuré l'évolution du potentiel d'un mélange équimolaire de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction de la concentration en acide phosphorique [11] (figure 1.1) Les constantes de la littérature s'étant avérées inadéquates, nous avons repris la simulation de cette courbe en jouant sur la stoechiométrie des complexes et la valeur de leur constante de stabilité. Une bonne correspondance a été



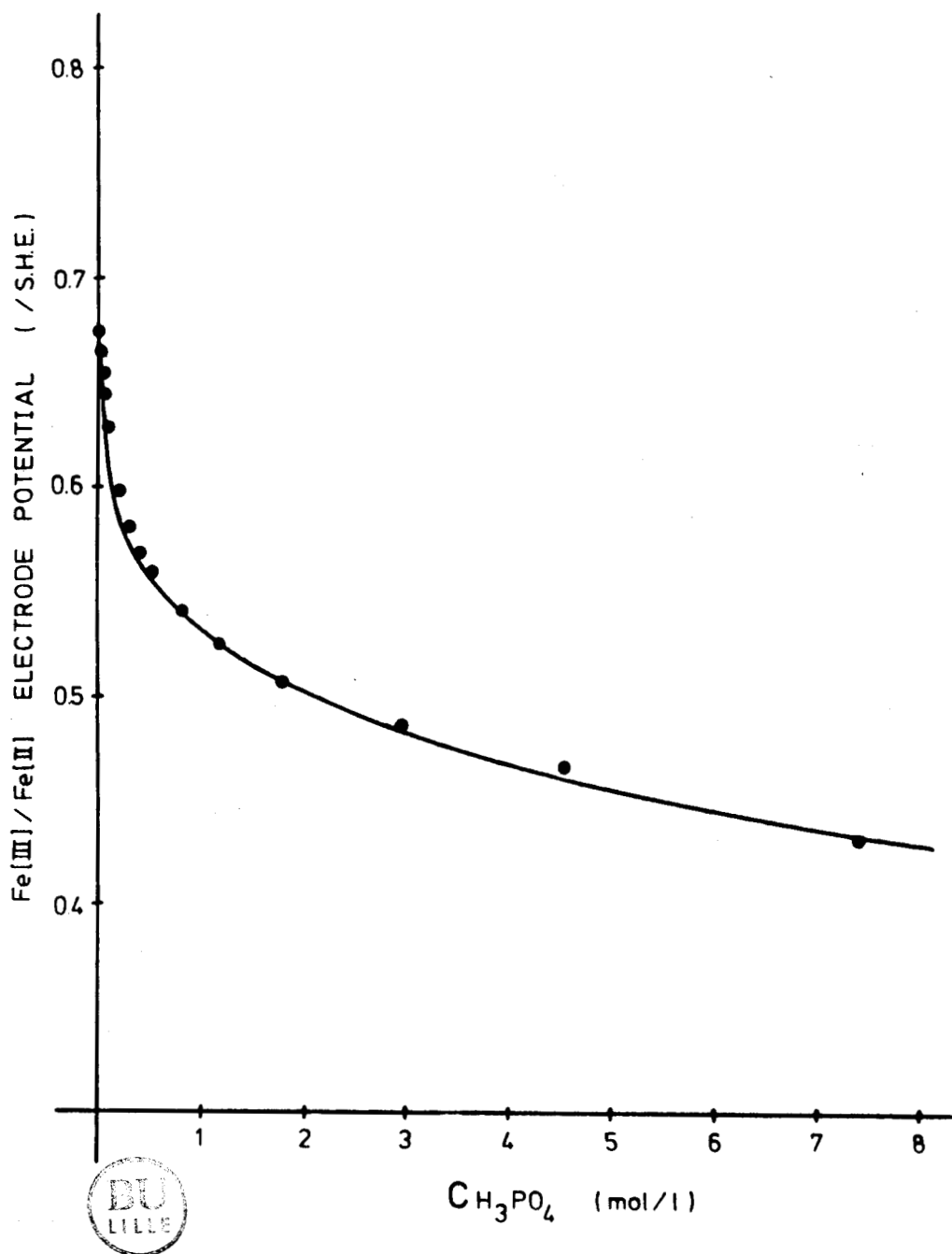


Figure 1.1. Simulation de l'évolution du potentiel du couple Fe(III)/Fe(II) en fonction de la concentration en acide phosphorique, en admettant l'existence simultanée des trois complexes :  
 $Fe(H_2PO_4)^{2+}$ ,  $\log \beta = 5,25$  ;  $Fe(H_2PO_4)^+$ ,  $\log \beta = 5,90$   
 $Fe(H_2PO_4)_3$ ,  $\log \beta = 7,80$ . Autres espèces considérées :  
 tableau 1.A, espèces a et b. Reliabilité :  $R = 1,2 \%$   
 ● : Points expérimentaux.

obtenue en assumant la coexistence des trois complexes phosphoriques du fer :  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  dont les constantes sont indiquées dans le tableau 1.A. (espèces c, d, e).

### 1.2. impliquant l'uranium

La modélisation est basée sur la variation de densité optique d'un mélange  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  à différentes concentrations d'acide phosphorique (figure 1.2). Dans ces conditions opératoires (annexe I), la mesure est directement proportionnelle à la concentration totale en U(IV) et l'on constate que le mélange  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  devient réducteur à partir de  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{M}$ .

L'acide phosphorique complexe les deux degrés d'oxydation de l'uranium. Les espèces formées avec  $\text{UO}_2^{2+}$  ont été tirées des travaux de BAES [12] et celles impliquant  $\text{U}^{4+}$  ont été estimées par simulations successives. Ainsi, une bonne correspondance a été obtenue en admettant l'existence de

$\text{U}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^+$  et  $\text{U}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$   
 où  $\text{U}^{4+}$  est un complexe de  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  et de l'électron, formé selon la réaction

$$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Les constantes apparentes correspondantes figurent dans le tableau 1.A, espèces f à j.

## 2. Equilibres en phase organique

L'acide diphosphonique utilisé comme extractant est un tétracide symbolisé par  $\text{H}_4\text{A}$ . Des calculs préliminaires ont montré que les deux dernières acidités ne sont jamais dissociées dans nos conditions expérimentales. Pour simplifier le modèle, nous avons désigné comme constituant l'espèce  $\text{H}_2\text{A}^{2-}$  à partir de laquelle sont formées  $\text{H}_3\text{A}^-$  et  $\text{H}_4\text{A}$  (tableau 1.A espèces k et l). Leur constante de stabilité proviennent de dosages pH-métriques en système biphasé.

### 2.1. impliquant le fer

L'isotherme d'extraction du fer en l'absence d'uranium est interprétée de façon satisfaisante par la formation d'un complexe organique  $\overline{\text{FeH}(\text{H}_2\text{A})_2}$  ajouté aux complexes aqueux du fer. L'extraction du Fe(II) apparaît négligeable devant celle du Fe(III).

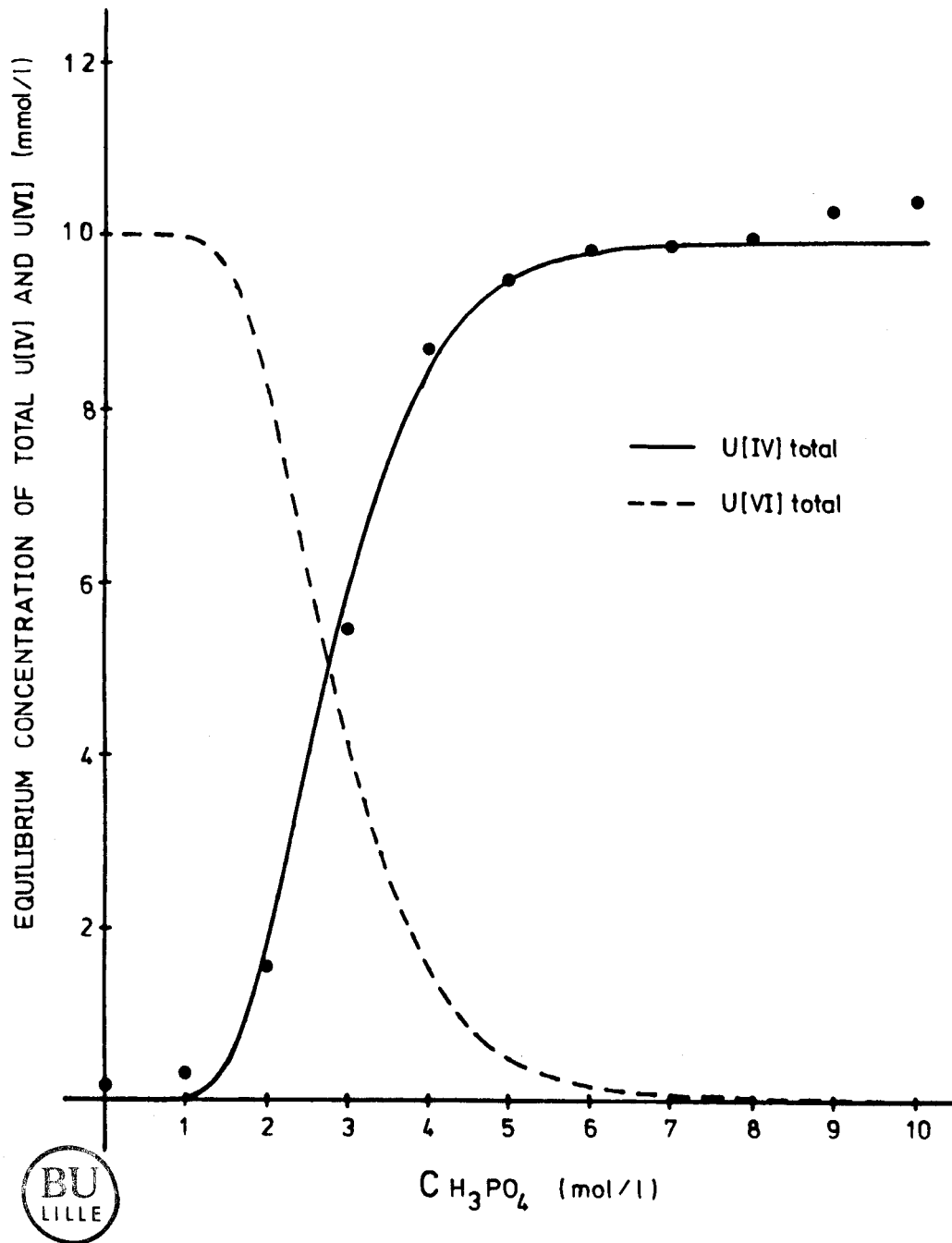
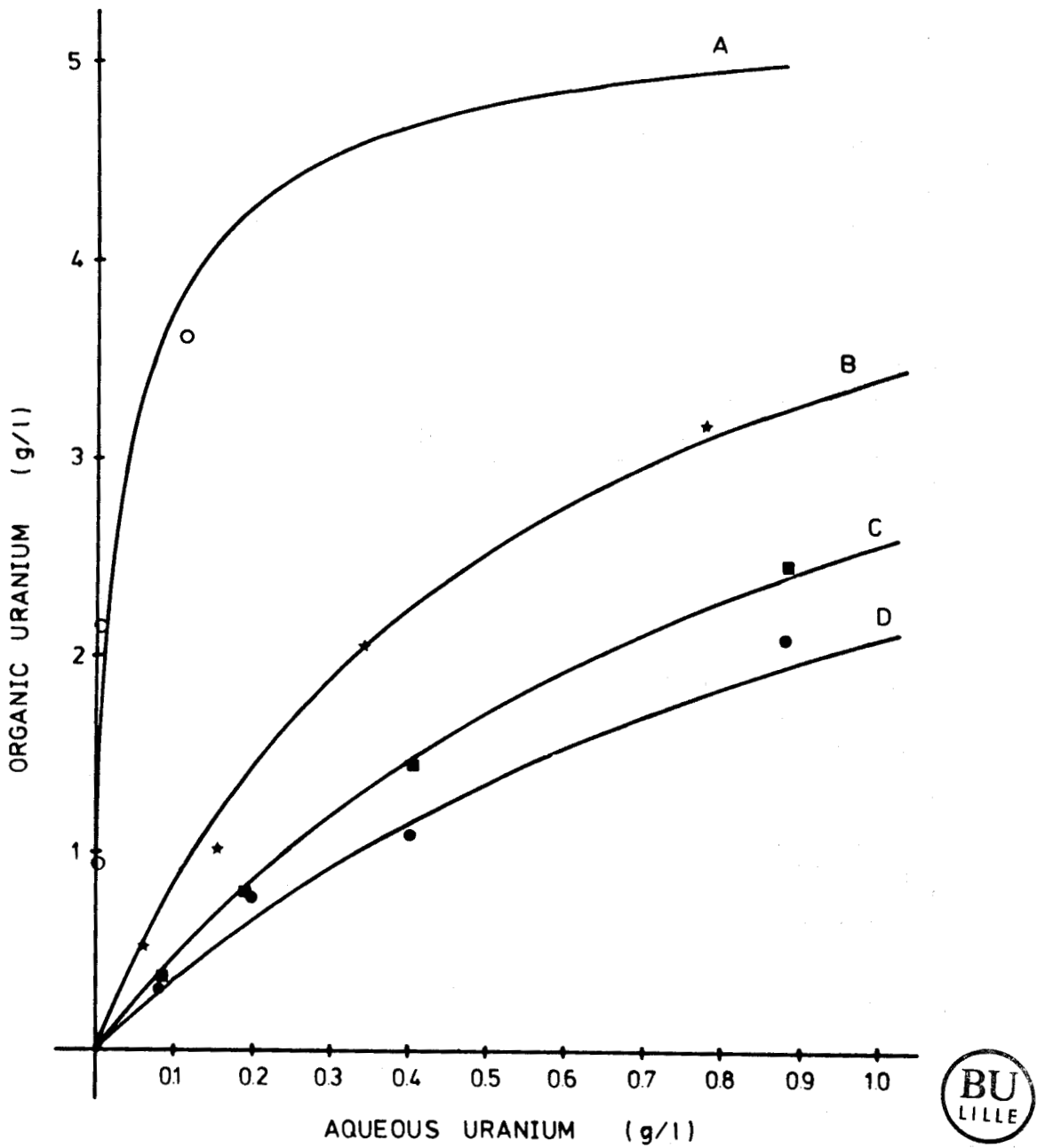


Figure 1.2. Sélection des espèces concernant l'uranium (IV) à partir de l'effet de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sur la densité optique d'une solution phosphorique de Fe(II), Fe(III) et de U(VI) (●)  
— : concentration en U(IV) calculée avec les espèces a à j ( tableau 1.A )  
---: concentration en U(VI) correspondante .



**Figure 1.3** Points expérimentaux et isothermes de partage de l'uranium (calculées avec le modèle complet (tableau 1.A) pour plusieurs taux de réduction : A 99 % ; B 75 % ; C 50 % ; D 25 %.  
Fer total =  $10 \text{ g l}^{-1}$  et  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5,35 \text{ mol. l}^{-1}$   
Reliabilités respectives : R = 19,5 % ; 5,4 % ; 3,3 % ; 6,7 %

	$E^-$	$H^+$	$H_2PO_4^-$	$H_2A^{--}$	$Fe^{+++}$	$UO_2^{++}$	SPECIES	Log $\beta$
a	0	1	1	0	0	0	$H_3PO_4$	1.80
b	1	0	0	0	1	0	$Fe^{++}$	13.05
c	0	0	1	0	1	0	$Fe(H_2PO_4)^{++}$	5.25
d	0	0	2	0	1	0	$Fe(H_2PO_4)_2^+$	5.90
e	0	0	3	0	1	0	$Fe(H_2PO_4)_3$	7.80
f	2	4	0	0	0	1	$U^{++++}$	11.18
g	2	4	3	0	0	1	$U(H_2PO_4)_3^+$	22.50
h	2	4	4	0	0	1	$U(H_2PO_4)_4$	24.60
i	0	0	1	0	0	1	$UO_2(H_2PO_4)^+$	2.84
j	0	0	2	0	0	1	$UO_2(H_2PO_4)_2$	4.98
k	0	1	0	1	0	0	$H_3A^-$	3.70
l	0	2	0	1	0	0	$\overline{H_4A}$	7.00
m	0	1	0	2	1	0	$\overline{FeH(H_2A)_2}$	23.80
n	2	4	0	2	0	1	$\overline{U(H_2A)_2}$	40.80
o	0	0	0	1	0	1	$\overline{UO_2(H_2A)}$	12.35



Tableau 1.A. Espèces et constantes de stabilité apparentes retenues pour décrire l'extraction de l'uranium et du fer, par l'extractant diphosphonique  $H_4A$ , de solutions d'acide phosphorique.

### 2.2. impliquant l'uranium

L'espèce extraite de  $UO_2^{2+}$ ,  $\overline{UO_2(H_2A)}$  a été détectée à partir des données de distribution en milieu phosphorique dilué (1,57 M) et à faible taux de réduction (25 %). Ainsi que le montre la figure 1.2, U(IV) est dans ces conditions négligeable devant U(VI).

En revanche, une haute teneur en  $H_3PO_4$  et un fort taux de réduction favorisent largement U(IV). L'espèce extraite est alors  $\overline{U(H_2A)_2}$ .

Le tableau 1.A présente dans son intégralité le modèle retenu, composé de 15 complexes formés à partir de 6 constituants, et qui a permis de retrouver fort convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales obtenues en milieu  $H_3PO_4 = 5,35$  M (figure 1.3).

### 3. Autres simulations

Le procédé industriel basé sur l'extraction de U(IV) prévoit la récupération finale du métal sous forme d' $UF_4$  solide, précipité par l'acide fluorhydrique. Cependant, la présence de nombreux complexes fluorés de l'uranium influe sur son domaine de solubilité (figure 1.4). Nous sommes parvenus à modéliser l'évolution de cette solubilité en fonction du fluorure libre, et à retrouver les résultats obtenus par SAVAGE et BROWNE [13] à l'aide du modèle figurant dans le tableau 1.B.

	$U^{4+}$	$F^-$	SPECIES	Log $\beta$
a	1	2	$UF_2^{++}$	10.54
b	1	3	$UF_3^+$	14.77
c	1	4	$UF_4$	19.04
d	1	5	$UF_5^-$	20.63
e	1	6	$UF_6^{--}$	22.93
f	1	4	$UF_4$ (solid)	-23

Tableau 1.B Complexes de  $U^{4+}$  et de  $F^-$  adoptés pour représenter les données expérimentales de solubilité de  $UF_4$ .

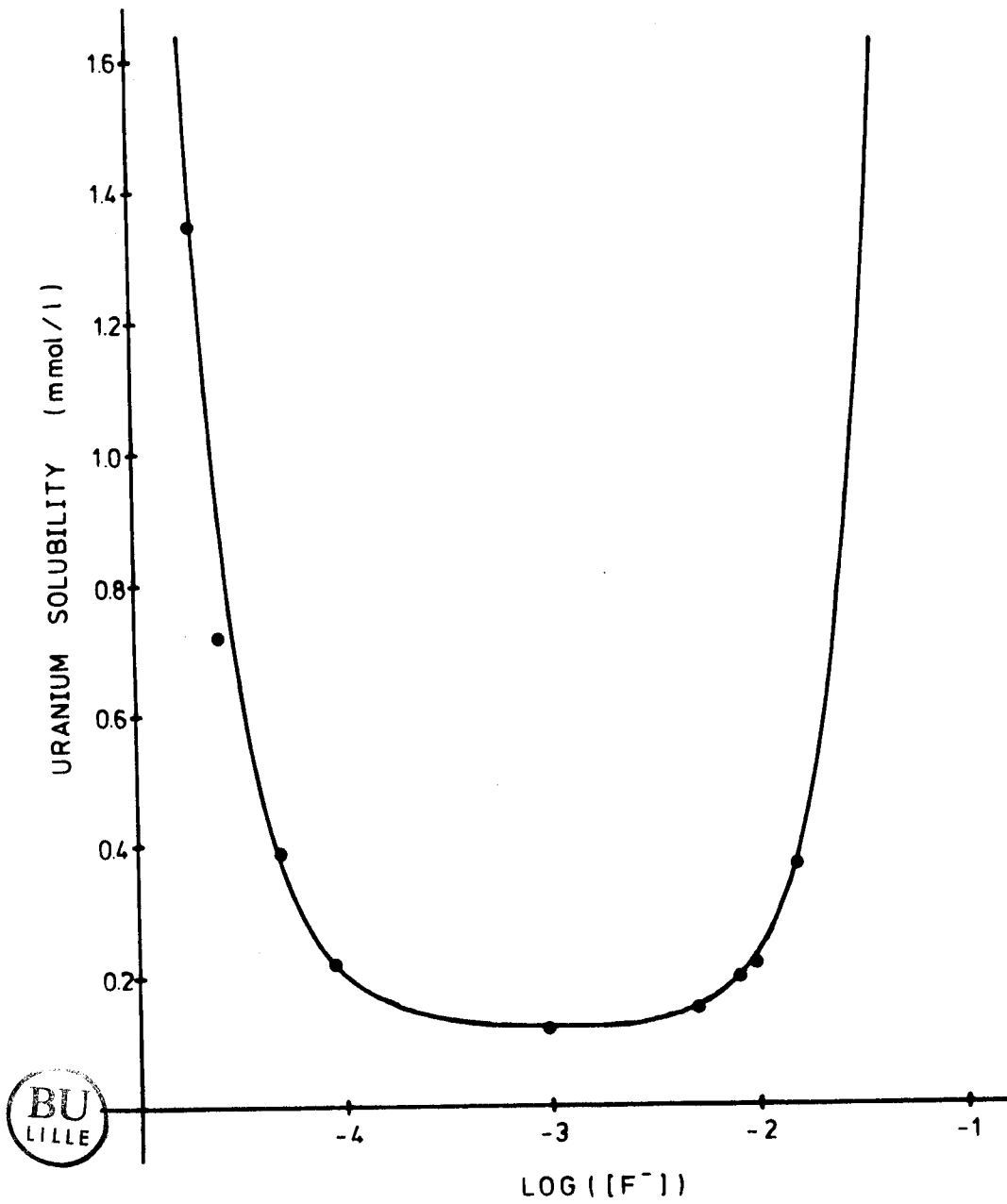
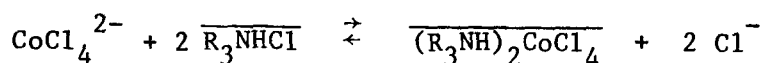


Figure 1.4 Simulation de la solubilité du fluorure d'uranium  $UF_4$  en fonction de  $\log (F^-)$ , admettant les espèces a à e (tableau 1 B).  
● Points expérimentaux (13)

## II - EXTRACTION DU COBALT DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE NICKEL

Les simulations liées à l'extraction de l'uranium ayant donné satisfaction, il était ensuite prévu de nous porter sur notre objectif principal, à savoir l'extraction des métaux ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) en milieu chlorure par le chlorhydrate de tri-iso-octylamine ( $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NHCl}$ , abréviation  $\text{R}_3\text{NHCl}$  ou TIOA).

C'est tout d'abord l'extraction du cobalt en milieu chlorure de nickel à différentes concentrations, qui a été envisagée. Comme le mécanisme habituellement retenu pour ce type d'extraction est un échange d'anion :



le recensement des différentes interactions chimiques conduit à considérer :

- les constantes de formation des complexes  $\text{CoCl}_j^{(2-j)}$  en phase aqueuse.
- la constante de la réaction d'extraction, d'autres espèces pouvant également être envisagées.
- les espèces formées par  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ .

### 1. Les complexes chlorure du nickel

Les tables de constantes de stabilité [10] mentionnent l'existence d'une espèce  $\text{NiCl}^+$  mise en évidence par des techniques de détermination variées. Toutefois, les stabilités indiquées sont trop dispersées pour que l'on puisse leur accorder une confiance suffisante. Bien que probablement existante, cette espèce sera ignorée dans nos modélisations. D'autre part, MOORE et KRAUS [15], MORRIS [16], HERBER et IRVINE [17] insistent sur la non existence des formes anioniques telles que  $\text{NiCl}_3^-$  ou  $\text{NiCl}_4^{2-}$ , même à forte concentration en chlorure : ( $>11 \text{ M}$ ).

### 2. Les complexes chlorure du cobalt

La littérature fait état de quatre espèces chlorurées du cobalt,  $\text{CoCl}^+$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_3^-$  et  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . ZELTMANN, MATWIYOFF et MORGAN [18] ont déterminé leur répartition en fonction de la concentration en acide chlorhydrique, comprise entre 0,4 et 16  $\text{Ml}^{-1}$ . Pour cela, ils se sont appuyés sur l'exploitation des mesures effectuées en RMN de  $^{17}\text{O}$  et  $^{35}\text{Cl}$  pour chacune de leurs solutions. Les résultats disponibles sont présentés sous forme d'abondances relatives

$$(I.22) \quad \alpha_i = \frac{[\text{CoCl}_i^{(2-i)}]}{[\text{Co}]_T}$$



directement issus des observations. Ils ne sont donc entachés que d'une erreur d'origine expérimentale et peuvent donc donner lieu à des exploitations numériques tels que des affinements.

Les essais de simulation de ces courbes, à l'aide de notre modèle chimique ont été effectués. Le programme MODEX comporte en effet la possibilité de tracer en abscisse comme en ordonnée la concentration de toute espèce et par voie de conséquence, les courbes de répartition des complexes  $\text{CoCl}_i$ . Pour cela, le modèle chimique doit comporter les deux constituants  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  ainsi que quatre de leurs combinaisons formant les complexes en question, et auxquels doivent être affectées les constantes de stabilité correspondantes.

La stoechiométrie des complexes n'est pas à remettre en cause et les  $\beta$  sont les seuls paramètres sur lesquels on puisse jouer. Après de nombreux tâtonnements, nous avons été contraints d'admettre que la modélisation était impossible à réaliser.

La meilleure restitution que l'on a pu obtenir avec ce modèle chimique est représentée en fig.1.5. Elle est en réalité le résultat d'un programme d'affinement spécifique des constantes de stabilité, tout spécialement conçu pour le traitement de ces courbes de répartition. Ce logiciel sera décrit ultérieurement dans le cadre d'une plus large application.

### 3. Simulation des isothermes de partage.

Malgré l'insuffisance manifeste du modèle chimique dès le stade de l'interprétation des équilibres en phase aqueuse, il est néanmoins intéressant d'examiner les possibilités de simulation des isothermes de partage, quitte à forcer la stoechiométrie des espèces extraites ou leur constante de stabilité.

La figure 1.6 représente les isothermes d'extraction expérimentales du cobalt ( $\square$ ) suivant différents niveaux de concentration en  $\text{NiCl}_2$  (50, 100, 150 et 200  $\text{gl}^{-1}$ ), la phase organique étant composée de chlorhydrate de TIOA (0,37  $\text{Ml}^{-1}$ ), diluée dans le Solvesso 150 additionné d'un tiers solvant. Il sera question plus en détail de ce système et des travaux dont il a fait l'objet lorsque le chapitre IV sera abordé.

Le modèle utilisé pour cette simulation est constitué :

- des quatre chlorocomplexes du cobalt
- de un ou plusieurs complexes organiques extraits du type  $(\text{R}_3\text{NHCl})_i\text{Co}_j\text{Cl}_k$  dont la stoechiométrie (i, j, k), ainsi que la stabilité sont à déterminer et

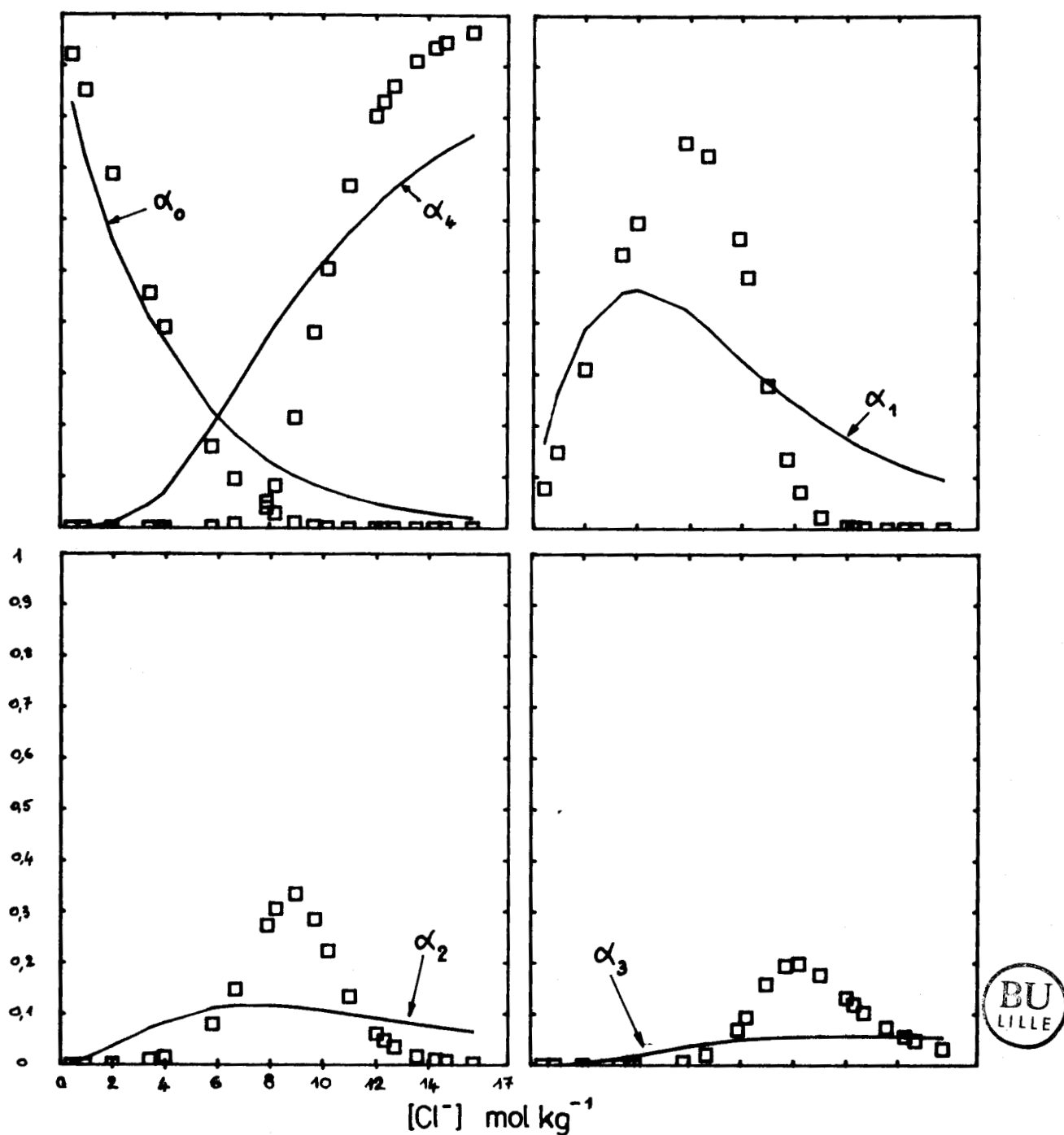


Figure 1.5. Abondances relatives  $\alpha_i = \frac{[\text{CoCl}_i^{(2-i)}]}{[\text{Co}]_T}$  des chlorocomplexes du cobalt en fonction de la concentration en chlorure.

□ : Points expérimentaux [18]

— : Meilleures courbes calculées avec un modèle purement chimique.

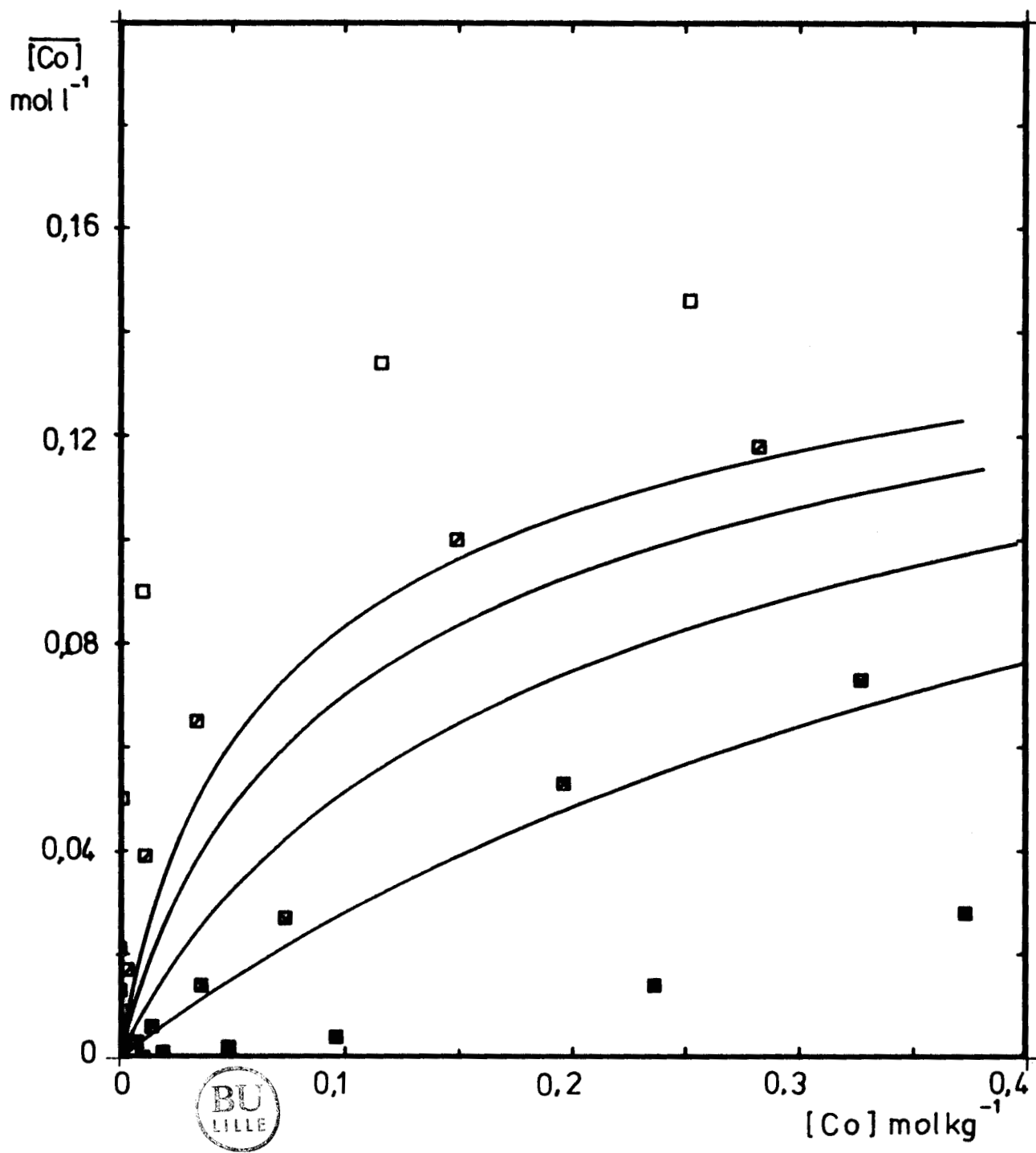


Figure 1.6. Isothermes d'extraction expérimentales du cobalt en milieu  $\text{NiCl}_2$ .

$\square$   $\text{NiCl}_2 = 3,65 \text{ mol kg}^{-1}$  ;  $\boxtimes$   $\text{NiCl}_2 = 2,65 \text{ mol kg}^{-1}$   
 $\boxtimes$   $\text{NiCl}_2 = 1,70 \text{ mol kg}^{-1}$  ;  $\blacksquare$   $\text{NiCl}_2 = 0,90 \text{ mol kg}^{-1}$   
 $\bar{v}/v = 1$   
 — meilleure restitution avec un modèle purement chimique.

constituent en quelque sorte les paramètres du modèle.

Afin d'accélérer les investigations, nous avons fait usage du programme d'affinement sous modèle thermodynamique, AFFINEX, adapté pour la circonstance en modèle chimique, qui pour une stoechiométrie donnée, rapproche au mieux les valeurs calculées et expérimentales en affinant les constantes de stabilité. Les courbes de la figure 1.6 représentent le meilleur ajustement qui ait été obtenu.

### III - CONCLUSION

Les limitations et donc l'applicabilité d'un modèle purement chimique, en vue de la simulation des données à l'équilibre impliquant des électrolytes ont pu être cernées grâce aux exemples traités. Ces applications démontrent clairement que c'est le critère de "composition ionique du milieu" qui est déterminant.

Lorsque cette composition ionique - que traduit en partie la notion de force ionique - varie raisonnablement, le modèle chimique peut-être retenu car la condition fondamentale de la constance des coefficients d'activité peut-être considérée comme satisfaite. Il en est ainsi du milieu phosphorique même à concentration variable. Son effet tampon vis à vis de  $H^+$  et des cations métalliques maintient la force ionique à peu près constante comme l'indique la figure 1.7.A. Pour un électrolyte fort tel que  $NiCl_2$ , la validité du modèle se restreint à un domaine de concentration très étroit. En effet, la force ionique d'une solution de  $NiCl_2$  varie linéairement avec la concentration du soluté C suivant  $I = 3xC$ , (figure 1.7.B), et peut donc dépasser 10 dans les conditions industrielle

Quoiqu'il en soit, les constantes de stabilité utilisées sont hautement conditionnelles car elles négligent le rôle des coefficients d'activité. Si une légère variation de la force ionique peut être compensée par la modification de ces constantes apparentes, il n'en est plus de même lorsque les fluctuations dans la composition du milieu (nature des ions et concentrations) sont importantes. Le seul moyen, comme l'indique l'évolution des constantes apparentes obtenues, en fonction de la force ionique (figure 1.8), consiste à intégrer au sein même du modèle, les interactions ioniques prédominantes par le biais

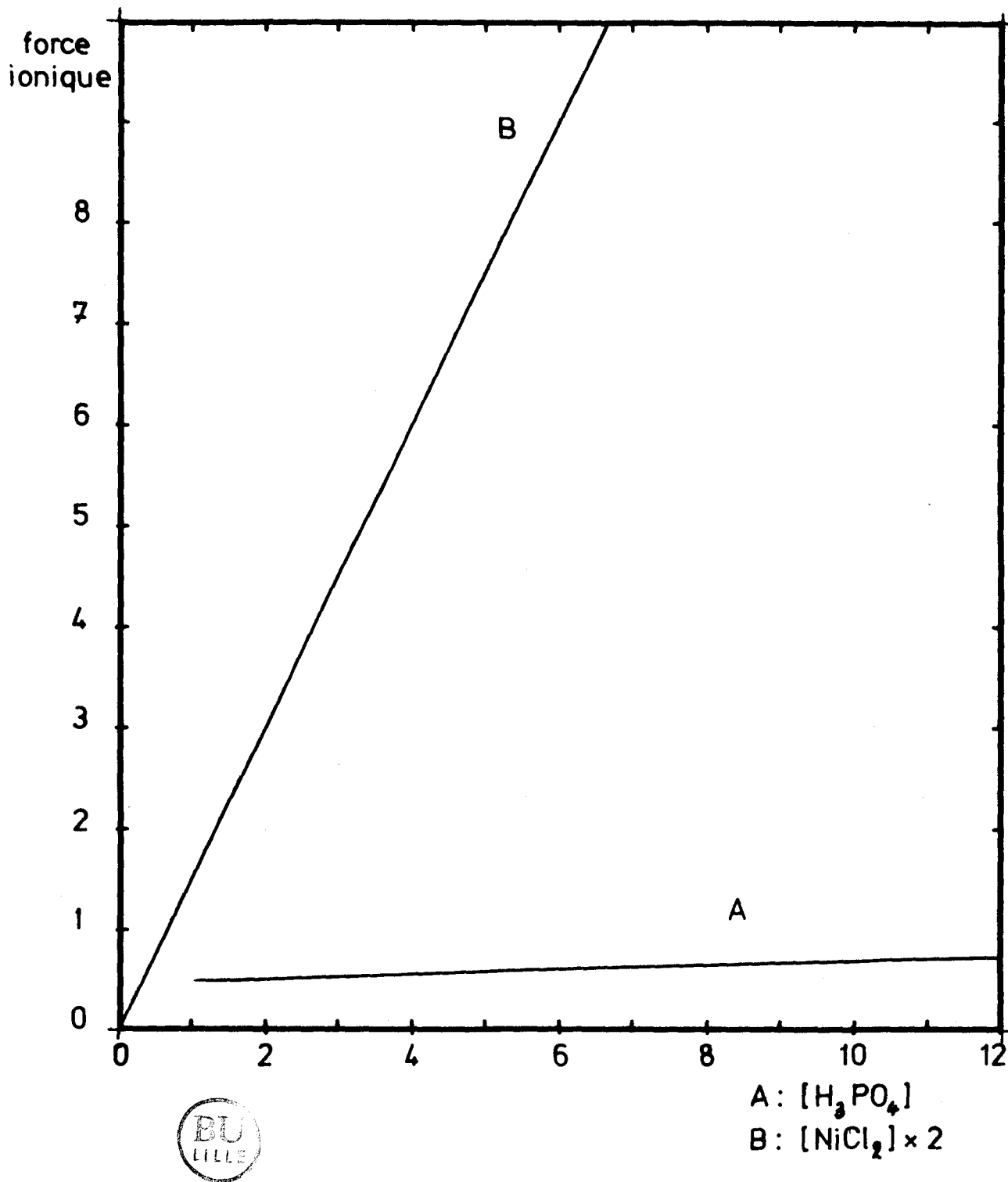


Figure 1.7. Evolution de la force ionique  
A : en fonction de la teneur en acide phosphorique  
dans le système U-Fe- $H_3PO_4$ .  
B : en fonction de la concentration en chlorure  
dans le système Co- $NiCl_2$ -TIOA.

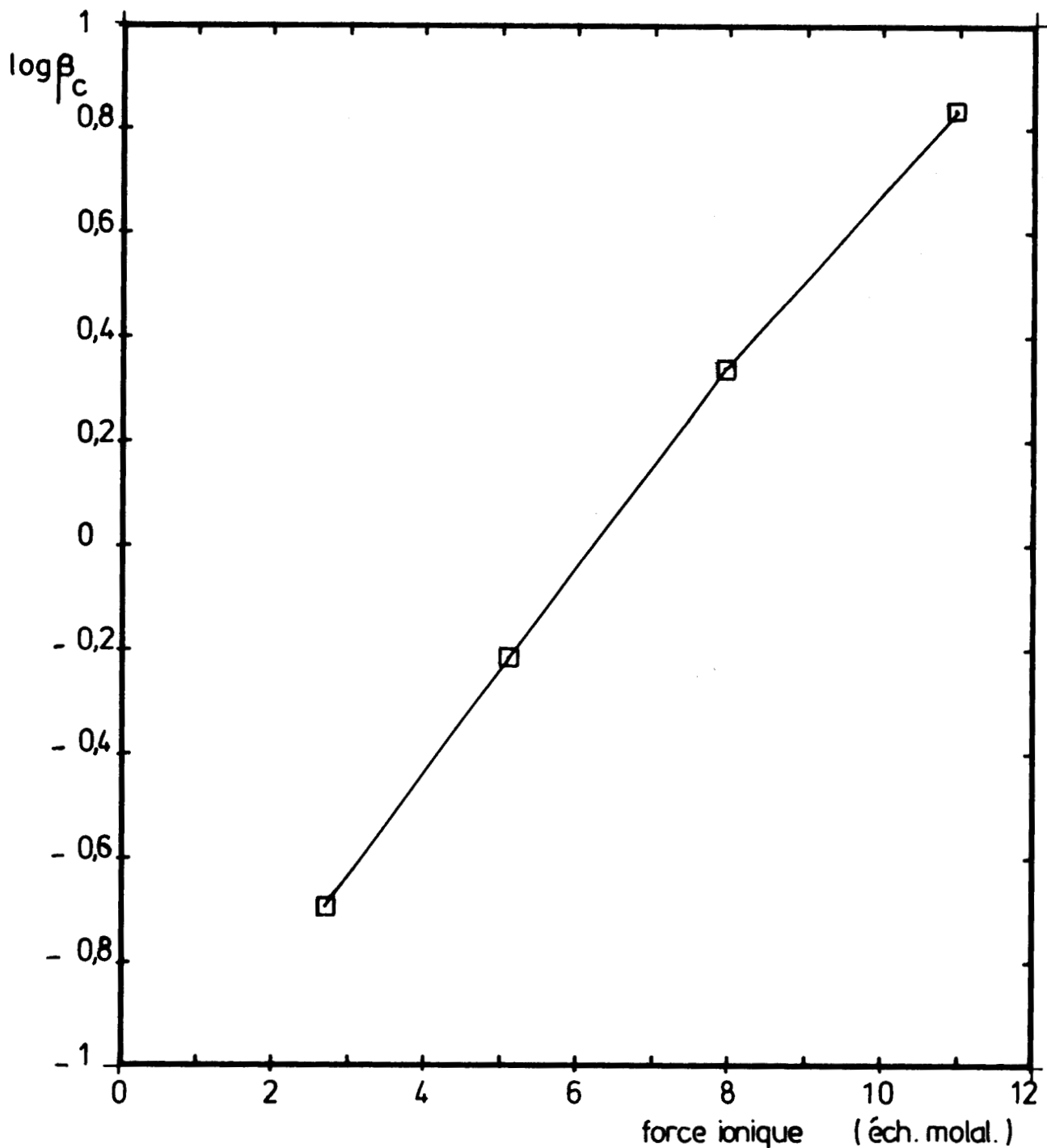


Figure 1.8. Variation de  $\log \beta$  du complexe  $(R_3NHCl)_2CoCl_2$  en fonction de la force ionique. ( $\beta$  obtenu par affinement sur les isothermes de la figure 1.6 prises séparément).



des coefficients d'activité. L'objet des chapitres suivants sera donc la mise au point, à partir du modèle purement chimique, d'un modèle thermodynamique.

Il n'en reste pas moins que la flexibilité des sorties des résultats est un atout qui doit être conservé et même développé, le recours aux techniques d'affinement devant par ailleurs faciliter l'obtention des paramètres du modèle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. FORREST, M.A. HUGHES *Hydrometallurgy* (1975), 1, 25.
- [2] T.K. IANNOU, G. BAUTISTA, M. SMUTZ, International Conference on Solvent Extraction, Society of Chemical Industry, London, paper 30 (1971).
- [3] D.A. ELLIS, *Ind. and Eng. Chem.* (1960), 52, 251.
- [4] C.D. HARRINGTON, Uranium production technology. Van Nostrand. N.Y. (1959)
- [5] R.J. WHEWELL, M.A. HUGHES, *Hydrometallurgy* (1979), 4, 109.
- [6] T. SATO, T. SHIMONURA, S. MURAKAMI, T. MAEDA, T. NAKAMURA, *Hydrometallurgy* (1984), 2, 245.
- [7] N. INGRI, W. KAKOLOWICS, L.G. SILLEN, B. WARNOVIST, *Talanta* (1967), 14, 1262.
- [8] G. NOWOGROCKI, COMSOL Programme. Personal Communication (1974).
- [9] J.B. SCARBOROUGH, "Numerical Mathematic Analysis" JOHNS HOPKINS PRESS Baltimore (1930) p. 187.
- [10] L.G. SILLEN, A.E. MARTELL, "Stability Constants of Metal Ion Complexes" The chemical Society LONDON U.K. Special Publication n° 17 (1964).
- [11] C.F. BAES, *J. Phys. Chem* (1956), 60, 805.
- [12] C.F. BAES, *J. Phys. Chem* (1956), 60, 878.
- [13] A.W. SAVAGE, J.C. BROWNE, *J. Phys. Chem* (1960), 20, 4817.
- [14] P.A. NOIROT, M. WOZNIAK, *Hydrometallurgy* (1985), 13, 229.
- [15] G.E. MOORE, K.A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), 74, 843.
- [16] D.F.C. MORRIS, G.L. REED, E.L. SHORT, D.N. SLATER, *J. Inorg. Nucl. Chem* (1965) 27, 377.
- [17] R.H. HERBER, J.W. IRVINE Jr., *J. Amer Chem. Soc.* (1956), 78, 905.
- [18] A.H. ZELTMANN, N.R. MATWIYOFF, L.O. MORGAN, *J. Phys. Chem.*, (1968), 72, 121.
- [19] P. BLANQUET, F. RICALENS, Application à l'échange de cations de dérivés diphosphoniques, nouveaux dérivés diphosphoniques et leur procédé de fabrication. European Patent 0 038 764 A1, (1981).



## CHAPITRE II

REPRESENTATION DE L'ACTIVITE DES ELECTROLYTES

A FORCE IONIQUE ELEVEE :

LES CHLOROCOMPLEXES DU COBALT

Si l'on considère la dérive des constantes de stabilité en fonction de la force ionique telle qu'elle apparaît dans la figure 1.8, force est de constater que notre hypothèse de départ justifiant un modèle purement chimique est sérieusement mise en défaut lorsque la force ionique est amenée à varier largement d'une isotherme à une autre, comme c'est le cas dans le système  $\text{CoCl}_2/\text{NiCl}_2$ .

Cette hypothèse, selon laquelle le facteur d'activité

(II.1)

$$\frac{\gamma_{Mm} \dots X_x H_h E_e}{\gamma_M \dots \gamma_X \gamma_H} \quad \text{cf. (I.9)}$$

est constant, revient en fait à négliger les propriétés thermodynamiques des espèces en présence, qui sont fortement corrélées avec les variations de la force ionique.

Ce chapitre sera donc consacré à la non-idéalité des solutions aqueuses, c'est-à-dire à la prise en compte des coefficients d'activité. Après une bibliographie sommaire, un modèle plausible sera sélectionné puis appliqué aux courbes de répartition des espèces du cobalt en milieu acide chlorhydrique, dont l'exploitation par un modèle purement chimique avait été décevante. Un programme d'affinement particulier a été écrit pour le traitement de ces données.

## A. LES REPRESENTATIONS DE LA NON IDEALITE

### I - LES INTERACTIONS DANS UNE SOLUTION D'ELECTROLYTES.

Le comportement thermodynamique d'une solution contenant des électrolytes dépend essentiellement des interactions qui existent entre les entités constituant cette solution. Celle-ci est caractérisée par la présence d'ions et de molécules neutres entre lesquelles s'exercent des forces agissant à grande distance, et d'autres à courte distance.

La théorie moderne des électrolytes introduisant des notions complexes de mécanique et de thermodynamique statistiques, son développement est affaire de spécialistes. Nous nous bornerons donc à examiner brièvement l'origine de ces forces ainsi que leur contribution dans les représentations actuelles de la non-idéalité.

#### 1. Les forces agissant à grande distance.

Elles traduisent principalement les interactions ion-ion, d'origine électrostatique, et de ce fait, ont une amplitude inversement proportionnelle au carré de la distance qui sépare les charges. En solution diluée, elles prédominent largement du fait de la dispersion et de l'éloignement des espèces chargées. Pour cette même raison, elles sont responsables de la déviation à l'idéalité dans un domaine de force ionique inférieur à 0,1.

#### 2. Les forces agissant à courte distance.

Elles représentent les interactions ion-molécule et molécule-molécule [1]. Certaines ont une origine électrostatique résultant de la présence de dipôles induits ou permanents, interagissant entre eux ou bien avec des ions. D'autres sont les forces de Van der Waals, et en tant que telles, varient comme l'inverse de la puissance sixième de la distance. Si elles prédominent à faible distance, d'où leur dénomination, elles deviennent rapidement négligeables devant les forces en  $1/r^2$  lorsque la distance augmente.

En conséquence, leur contribution est importante dans les solutions d'électrolyte concentrées ( $> 1 \text{ m}$ ) et également dans les solutions de non-électrolytes au sein desquelles les forces de Coulomb sont quasiment inexistantes.

II - L'ENERGIE D'EXCES DE GIBBS

Considérons une solution idéale contenant des solutés  $i$  de concentration  $m_i$  infiniment faible. La fonction d'état enthalpie libre  $G$  qui caractérise l'équilibre du système s'écrit :

$$(II.2) \quad G^{id} = G^\circ + RT \sum_i n_i \text{Ln } m_i$$

$n_i$  étant le nombre de moles du soluté  $i$  et  $G^\circ$  l'enthalpie libre à l'état de référence.

Pour une solution réelle, la concentration du soluté est habituellement remplacée par son activité définie par :

$$(II.3) \quad a_i = m_i \gamma_i$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité et caractérise l'écart à l'idéalité provoqué par les interactions à courte ou longue distance entre les espèces. Il est égal à l'unité si, du fait d'une dilution infinie les interactions deviennent infiniment faibles.

L'enthalpie libre d'une solution réelle s'écrit alors :

$$G = G^\circ + RT \sum_i n_i \text{Ln } a_i$$

$$\text{soit } G = G^\circ + RT \sum_i n_i \text{Ln } m_i + RT \sum_i n_i \text{Ln } \gamma_i$$

$$(II.4) \quad G = G^{id} + RT \sum_i n_i \text{Ln } \gamma_i$$

Le terme  $RT \sum_i n_i \text{Ln } \gamma_i$ , qui est nul pour une solution idéale, représente la déviation à l'idéalité d'une solution réelle. Cette grandeur énergétique est nommée enthalpie libre d'excès de Gibbs,

$$(II.5) \quad G^{ex} = RT \sum_i n_i \text{Ln } \gamma_i$$

et permet par dérivation d'accéder aux coefficients d'activité selon :

$$(II.6) \quad \text{Ln } \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( - \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)$$

Elle peut être considérée comme la somme de deux termes

$$(II.7) \quad G^{ex} = G_{ld}^{ex} + G_{cd}^{ex}$$

$G_{ld}^{ex}$  étant relatif aux forces d'interaction à longue distance et  $G_{cd}^{ex}$  aux forces à courte distance. BEUTIER et RENON [2] distinguent dans ce dernier terme les contributions des interactions molécule - molécule et ion - molécule.

1. Contribution des interactions à longue distance à l'énergie d'excès de Gibbs.

S'appuyant sur certaines simplifications, DEBYE et HUCKEL [3] ont proposé en 1923 un modèle permettant de rendre compte des écarts à l'idéalité d'une solution d'électrolyte fort, dans la limite d'une faible concentration en soluté. Leur théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

. Les interactions entre les ions sont exclusivement d'origine coulombienne.

. Les ions se présentent sous la forme de charges sphériques non polarisables, induisant un champ électrique de symétrie sphérique.

. Les électrolytes forts sont totalement dissociés, quelle qu'en soit la concentration.

Après application des lois de l'électrostatique et de la mécanique statistique, il ressort de leurs travaux que le coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  d'un électrolyte en solution très diluée est une fonction proportionnelle à la racine carrée de la force ionique :

$$(II.8) \quad \log \gamma_{\pm} = - A_{\gamma} |Z_1 Z_2| \sqrt{I}$$

Ceci exprime la loi limite de Debye-Hückel [4] .  $Z_1$  et  $Z_2$  y représentent les charges des ions provenant de la dissociation de l'électrolyte et  $A_{\gamma}$  un facteur dépendant de la température.

Pour une concentration en soluté légèrement supérieure, n'excédant pas toutefois 0,1 m, il apparaît des interactions ioniques à courte distance que Debye et Hückel prennent en compte par le terme  $(1 + \rho\sqrt{I})$  intervenant au dénominateur de l'équation (II.8), qui devient :

$$(II.9) \quad \log \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} |Z_1 Z_2| \sqrt{I}}{1 + \rho\sqrt{I}} \quad \text{avec } \rho = B * a$$

où  $a$  représente le diamètre ionique moyen ou la distance minimale d'approche, telle que la théorie de Debye-Hückel la définit.

Bien que ne comportant aucun paramètre, cette loi est précise jusqu'à une force ionique de 0,1. Au delà, des forces intermoléculaires apparaissent et mettent en défaut les hypothèses précédentes.

2. Contribution des interactions à courte distance à l'énergie d'excès de Gibbs.

GAUTAM et SEIDER [6] admettent que pour une solution d'espèce moléculaire  $i$ , l'enthalpie libre d'excès  $G_{cd}^{ex}$  est proportionnelle au carré de la molarité de l'espèce,  $m_i$  :

$$(II.10) \quad \frac{G_{cd}^{ex}}{M_W n_W RT} = \beta_{ii} m_i^2$$

$n_W$  et  $M_W$  désignant respectivement le nombre de moles et la masse moléculaire du solvant.

Déoulant de la définition (II.6), le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  s'écrit :

$$(II.11) \quad \ln \gamma_i = 2 \beta_{ii} m_i$$

$\beta_{ii}$  est un coefficient d'interaction intermoléculaire répertorié après ajustement par EDWARDS et Coll.[7].

De même, lorsque deux molécules  $i$  et  $j$  sont simultanément présentes (II.10) devient :

$$(II.12) \quad \frac{G_{cd}^{ex}}{M_W n_W RT} = \sum_i \sum_j \beta_{ij} m_i m_j$$

et conduit par dérivation à :

$$(II.13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_i = 2 \sum_j \beta_{ij} m_j \\ \ln \gamma_j = 2 \sum_i \beta_{ij} m_i \end{array} \right.$$

avec  $\beta_{ij} = \frac{1}{2} (\beta_{ii} + \beta_{jj})$

L'équation (II.12) qui représente ici la contribution des forces de Van der Waals et autres interactions à courte distance, se traduit en coefficient d'activité selon une relation proportionnelle à la molalité des espèces, et par extension, à la force ionique.

### 3. Energie d'excès pour une solution réelle.

Selon l'équation (II.7), elle s'écrit :

$$(II.14) \quad \frac{G^{ex}}{M_W n_W RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \beta_{ij} m_i m_j$$

$f(I)$  étant obtenue par intégration de la loi de Debye-Hückel (II.9).

BRONSTED [8] a étendu cette relation à une solution d'électrolyte MX, en admettant l'existence de forces de Van der Waals entre ions de charge opposée, l'expression (II.14) devenant alors :

$$(II.15) \quad \frac{G^{ex}}{M_W n_W RT} = f(I) + 2 \beta_{MX} m_M m_X$$

A partir de sa forme différentiée :

$$(II.16) \quad \ln \gamma_{MX} = \frac{- \ln(10) A_\gamma |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + 2 \bar{v} \beta_{MX} m_{MX}$$

GUGGENHEIM et TURGEON [9] ont ajusté les  $\beta_{MX}$  à des données expérimentales, et les ont tabulés. RENON [10] indique que cette représentation est valable jusqu'à  $2 m$  en ajustant les paramètres  $\rho$  et  $\beta_{MX}$ .

### III - LES AMELIORATIONS RECENTES

Si la loi de Debye-Hückel fait autorité dans son domaine de validité, les représentations des phénomènes liés aux forces ioniques élevées souffrent encore d'insuffisances. C'est le cas lorsque la solution contient un nombre important d'électrolytes, totalement ou partiellement dissociés et de charges très différentes. La théorie des électrolytes telle qu'elle se développe actuellement donne naissance à des modèles de plus en plus complexes afin de combler les insuffisances des représentations plus anciennes.

Pour améliorer le modèle de Debye-Hückel, en considérant les interactions de contact, PITZER [11] a étendu la représentation (II.14) aux solutions d'électrolytes multiples, en introduisant des interactions ternaires :

$$(II.17) \quad \frac{G^{ex}}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \beta_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k$$

Dans cette expression qui s'avère satisfaisante jusqu'à 6m, f(I) est une relation choisie empiriquement par Pitzer, et qui est de la forme :

$$(II.18) \quad f(I) = - A_\phi \frac{4I}{1,2} \text{Ln} (1 + 1,2 \sqrt{I})$$

Le coefficient  $\beta_{ij}$  qui s'apparente au second coefficient du viriel varie également avec la force ionique selon la relation :

$$(II.19) \quad \beta_{ij} = \beta^0 + \frac{\beta^1}{2I} [1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})]$$

Les valeurs de  $\beta^0$  et  $\beta^1$  ont été tabulées par PITZER et MAYORGA [12] pour un grand nombre d'électrolytes. BEUTIER [14] précise que les coefficients ternaires sont purement empiriques, et selon CHEN et Coll. [13] ne sont significatifs que pour des forces ioniques élevées (> 2).

Beutier et Renon améliorent encore le modèle en admettant que les forces de Van der Waals entre ions de même charge sont négligeables, ce qui permet l'élimination des paramètres  $\beta_{ii}$  ainsi que des coefficients ternaires autres que  $\mu_{MMX}$ ,  $\mu_{MXX}$  et  $\mu_{MXY}$ .

L'expression selon Pitzer du logarithme du coefficient d'activité de l'espèce i la plus communément utilisée [16] prend la forme :

$$(II.20) \quad \text{Ln } \gamma_i = - \frac{\text{Ln}(10) A Z_i^2}{3} \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \text{Ln}(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] + 2 \sum_j \beta_{ij} m_j - \frac{Z_i^2}{4I^2} \{1 - (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I})\} \sum_j \sum_k \beta_{jk}^1 m_j m_k$$



BROMLEY [15] propose en 1973 une nouvelle représentation du coefficient d'activité moyen pour un électrolyte MX en solution :

$$(II.21) \quad \log \gamma_{MX} = \frac{-A_Y |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 B_M^X) |Z_M Z_X| I}{(1 + \frac{1,5}{|Z_M Z_X|} I)^2} + B_M^X I$$

impliquant un coefficient d'interaction binaire  $B_M^X$  indépendant de la force ionique. Celui-ci est calculé d'après l'hypothèse de l'additivité des paramètres d'interaction individuels des ions selon :

$$(II.22) \quad B_M^X = B_M + B_X + \delta_M \delta_X$$

Cette hypothèse, qui sera reprise par EDWARDS et Coll. [16] est fondée sur une corrélation entre ces paramètres individuels et l'entropie molaire partielle de ces ions à dilution infinie. D'utilisation simple, le modèle de Bromley est valide jusqu'à une force ionique de 6, et est généralisable pour un nombre quelconque d'électrolytes. Les paramètres individuels ont également été tabulés, ce qui présente le gros avantage de permettre l'estimation des coefficients d'interaction  $B_M^X$  non disponibles dans la littérature.

## B. LA REPRESENTATION DE BROMLEY

L'état d'avancement actuel des travaux en matière de comportement thermodynamique des solutions d'électrolytes concentrées, offre comme on vient de le voir un choix de modèles semi-empiriques assez étendu. Toutefois, si l'on admet que leur représentation de la non-idéalité est équivalente jusqu'aux alentours de 6 m, la sélection de l'un d'entre eux fait appel, entre autres critères non rationnels, à la similitude des situations dans lesquelles il a été mis en oeuvre, et de l'application projetée.

Ainsi, le modèle de Bromley vers lequel nous nous orienterons, semble dans une première approche, particulièrement apte à traiter des solutions ioniques complexes avec un minimum de paramètres et dans un formalisme simple. Ce dernier point n'est pas à négliger. Nous le destinons à être intégré à un programme de modélisation tout à fait général, et dans un tel contexte, un formalisme homogène présente des commodités incontestables.

Ce modèle a été créé à l'origine pour corrélérer les propriétés thermodynamiques de l'eau de mer. Bien que la force ionique y soit relativement faible, le milieu marin rassemble d'innombrables espèces ioniques formant entre elles des complexes plus ou moins stables, avec les ions chlorure notamment. Ce milieu est de ce fait le siège d'interactions d'origines très diverses, que la loi de Debye-Hückel ne suffit pas à interpréter. Une approche des données expérimentales du système  $\text{SO}_2 - \text{CO}_2 - \text{eau de mer}$ , avec toutes les espèces acido-basiques qu'il implique, a été conduite par ABDULSATAR et BROMLEY [20]. Les travaux de RAY et BROMLEY [21] sur la formation de paires d'ions entre  $\text{SO}_4^{2-}$  et les cations bivalents  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont une preuve de l'aptitude de ce modèle à prendre en considération les espèces complexes neutres ou chargées qui par ailleurs, occupent dans notre propre système, une importance considérable.

Dans une activité plus proche que celle qui nous préoccupe, COGNET et RENON [22] ont mis en oeuvre le modèle de Bromley dans l'extraction du cuivre par le LIX 64 N. Le calcul des coefficients d'activité à l'aide de l'expression (II.21) leur a permis de retrouver correctement la linéarité du logarithme du coefficient de partage en fonction du pH, résultat qui était annoncé par les expérimentations. La force ionique est imposée par l'ion chlorure, dont la concentration varie de 0,5 à 4 mol l<sup>-1</sup>.

## I - EXPRESSION DES CONCENTRATIONS

La composition d'un électrolyte peut s'exprimer selon trois unités en théorie équivalentes, chacune d'elles ayant cependant ses avantages :

. La fraction molaire, qu'il est courant d'appliquer dans les solutions peu dissociées, comme les mélanges en solution organique.

. La molarité, ou nombre de moles par litre de solution, est essentiellement utilisée à faible concentration.

. La molalité, ou nombre de moles par kilogramme de solvant, est la plus répandue lorsqu'il s'agit de solutions d'électrolytes concentrées. Nous adopterons cette unité. La plupart des tables utilisent cette échelle, reliée à la molarité C par la relation :

$$(II.23) \quad m = \frac{C}{d - \sum_i 10^{-3} C_i M_i}$$

d = densité

$M_i$  = masse moléculaire de l'espèce i, de molarité  $C_i$ .

## II - EQUATION FONDAMENTALE

Nous avons vu antérieurement que le logarithme du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte MX dissocié dans l'eau adopte, selon la représentation de Bromley, la forme suivante :

$$(II.21) \quad \log \gamma_{MX} = \frac{-A_Y |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 B_M^X) |Z_M Z_X| I}{(1 + \frac{1,5}{|Z_M Z_X|} I)^2} + B_M^X I$$

Les paramètres d'interaction à courte distance,  $B_M^X$ , qui interviennent ont en fait la même origine que les paramètres issus du modèle de Pitzer,  $\beta^0$  et  $\beta^1$ . Leur corrélation a été examinée par BEUTIER [14] qui constate une évidente relation de linéarité entre  $B_M^X$  et la somme ( $\beta^0 + \beta^1$ ).

Après des déterminations expérimentales du paramètre  $B_M^X$  d'un grand nombre d'électrolytes forts, suivies d'une compilation et d'un recouplement des résultats obtenus, Bromley a observé qu'il existait pour chaque ion un coefficient d'interaction individuel  $B_i$  vérifiant approximativement la relation,  $B_M^X = B_M + B_X$  [23] .

Cette relation a été améliorée (II.22) par adjonction d'un terme  $\delta_M \delta_X$  qui prend en compte l'aptitude d'un anion X et d'un cation M à se dissocier. On peut ainsi prévoir la tendance par la valeur de  $B_M^X$ , qui présagera d'une dissociation incomplète s'il est fortement négatif.

$$B_H^{Cl} = 0,1433 \qquad B_{Cd}^{Cl} = - 0,1448$$

Par ailleurs, Pitzer et Bromley ont observé la relation de linéarité existant entre les coefficients individuels des ions ( $B_i$ ,  $\beta^0$  ou  $\beta^1$ ) et le produit  $Z_i \bar{S}_i^0$ , dans lequel  $\bar{S}_i^0$  est l'entropie molaire partielle de l'ion i à dilution infinie. Notons que les valeurs de  $\bar{S}_i^0$  ont été tabulées par LATIMER [24] et qu'elles permettraient, le cas échéant, d'estimer les paramètres d'interaction d'un sel nouveau.

Quoiqu'il en soit, les tables de Bromley sont assez complètes et fournissent, en plus des coefficients  $B_M^X$ , les paramètres individuels  $B_i$  et  $\delta_i$ . Toutefois, Bromley mentionne l'insuffisance de son modèle pour certains électrolytes tels que les halogénures de zinc et de cadmium qui, selon DAVIES [25], sont incomplètement dissociés.

### III - LES EXTENSIONS DU MODELE

#### 1. Coefficient d'activité d'une espèce ionique

Prolongeant la représentation de MEISNER [26] du coefficient d'activité individuel d'un ion dans le cas où tous les ions en solution portent le même nombre de charges, Bromley propose l'expression suivante :

$$(II.24) \quad \log \gamma_1 = \frac{- A_Y Z_1^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_1$$

dans laquelle  $F_1$  est identifié à la contribution de toutes les espèces de charge opposée à celle de l'espèce 1.

$$(II.25) \quad F_1 = \dot{B}_{12} \bar{z}_{12}^2 m_2 + \dot{B}_{14} \bar{z}_{14}^2 m_4 + \dots$$

$$(II.26) \quad \text{avec} \quad \bar{z}_{12} = \frac{|z_1| + |z_2|}{2}$$

$$(II.27) \quad \text{et} \quad \dot{B}_{12} = \frac{(0,06 + 0,6 B_1^2) |z_1 z_2|}{(1 + \frac{1,5}{|z_1 z_2|} I)^2} + B_1^2$$

Cette expression traduit clairement que les forces de Van der Waals entre espèces de même charge sont négligées. Par contre, nous admettrons que les ions chargés auront une interaction non nulle avec les espèces complexes neutres. La contribution  $F_1$  reste proportionnelle à la molalité et ne constitue qu'une forme plus complexe de la relation de Guggenheim (II.16). Le coefficient de Debye-Hückel,  $A_\gamma$ , vaut  $0,511 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Ses variations en fonction de la température sont indiquées par ROBINSON et STOKES [5] (Appendice 7.1).

La relation (II.24) est fondamentale. C'est elle qui sera utilisée dans les calculs puisqu'elle permet d'accéder directement aux coefficients d'activité de toutes les espèces en solution qui interviennent dans le facteur d'activité (II.1).

## 2. Coefficient d'activité d'un mélange d'électrolytes

Il s'exprime par rapport aux coefficients d'activité individuels des espèces constituant le mélange selon

$$(II.28) \quad \log \gamma_{\pm} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_{j=1} m_j \log \gamma_j$$

En y remplaçant  $\log \gamma_j$  par la relation (II.24), Bromley a proposé une expression du coefficient d'activité moyen :

$$(II.29) \quad \log \gamma_{\pm} = \frac{-A_\gamma |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 B) |z_+ z_-| I}{(1 + \frac{1,5}{|z_+ z_-|} I)^2} + BI$$

$$(II.30) \quad \text{avec} \quad |Z_+ Z_-| = \frac{\sum_i m_i Z_i^2}{\sum_i m_i}$$

$$(II.31) \quad \text{et} \quad B = \frac{4 \sum_M \sum_X B_M^X Z_{MX}^2 m_M m_X}{\sum_i m_i \left( \sum_i m_i Z_i^2 \right)}$$

Le coefficient B se présente comme une combinaison pondérée des paramètres individuels des électrolytes purs qui composent le mélange. Toutefois, Bromley précise que la validité de l'expression (II.29) est restreinte aux systèmes dans lesquels tous les ions positifs portent la même charge, et de même pour tous les ions négatifs. Dans le cas contraire, il est préférable de recourir à la combinaison des expressions (II.24) et (II.28).

### 3. L'activité de l'eau

Bien que l'activité de l'eau soit peu sensible à la non-idéalité, étant toujours en excès par rapport aux solutés, il ne peut être question d'envisager un modèle thermodynamique sans considérer l'activité du solvant. Ceci s'avère d'autant plus important que les chlorocomplexes du cobalt, du cuivre et du manganèse, sont vraisemblablement accompagnés de molécules d'eau. Nous constatons également que le fait de ne pas prendre en compte l'activité de l'eau se répercute sur l'activité des autres espèces en leur attribuant des valeurs tout à fait anormales.

L'activité du solvant peut-être calculée soit par différentiation partielle de l'énergie libre d'excès de Gibbs [5] par rapport au nombre de moles de solvant, soit par application de la relation de Gibbs-Duhem:

$$(II.32) \quad S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

qui veut que pour un solvant W contenant des solutés i, on ait la relation, à température et pression constantes :

$$(II.33) \quad \sum_i m_i d \ln a_i = - \frac{1}{M_W} d \ln a_W$$

On définit par ailleurs, pour une solution réelle, un coefficient  $\phi$  qui décrit la déviation à l'idéalité de la part du solvant. Il est appelé coefficient osmotique, et est défini par la relation :

$$(II.34) \quad \phi = \frac{-1000 \text{ Ln } a_w}{M_w \sum_i m_i}$$

Les équations (II.33) et (II.34) conduisent à exprimer le coefficient osmotique sous la forme :

$$(II.35) \quad \phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \, d \text{ Ln } \gamma_{\pm}$$

pour un soluté de molalité  $m$ , que Bromley généralise pour plusieurs solutés selon :

$$(II.36) \quad \phi = 1 + \frac{1}{I} \int_0^I I \, d \text{ Ln } \gamma_{\pm}$$

Cette forme n'est immédiatement applicable que si l'on admet que le coefficient d'activité est uniquement fonction de la force ionique. Ceci suppose que le terme  $|Z_+Z_-|$  (II.30) est constant, tout comme le coefficient  $B$  (II.31) et s'ils dépendent en réalité de la molalité des solutés, ces termes sont tout de même respectivement homogènes au carré d'une charge et à une constante d'interaction, ce qui permet d'admettre l'approximation.

Dans ces conditions, l'intégration de l'expression (II.29) conduit à l'activité de l'eau du modèle de Bromley, qui s'écrit :

$$(II.37) \quad \text{Ln } a_w = \frac{-M_w \sum_i m_i}{1000} \left[ 1 - \text{Ln}(10) \frac{A_Y}{3} |Z_+Z_-| \sqrt{I} \sigma(\sqrt{I}) \right. \\ \left. + \text{Ln}(10) (0,06 + 0,6 B) |Z_+Z_-| \frac{I}{2} \Psi(aI) + \text{Ln}(10) \frac{BI}{2} \right]$$

$$(II.38) \quad \text{avec } a = \frac{1,5}{|Z_+Z_-|}$$

$$(II.39) \quad \sigma(\sqrt{I}) = \frac{3}{I^{3/2}} \left[ 1 + \sqrt{I} - \frac{1}{1 + \sqrt{I}} - 2 \operatorname{Ln} (1 + \sqrt{I}) \right]$$

$$(II.40) \quad \text{et} \quad \psi(aI) = \frac{2}{aI} \left[ \frac{1 + 2 aI}{(1 + aI)^2} - \frac{\operatorname{Ln}(1 + aI)}{aI} \right]$$

Bien entendu, cette formulation est soumise aux restrictions qui accompagnent la définition du  $\log \gamma_{\pm}$ , et qui concernent l'uniformité de charge des ions positifs et négatifs au sein de la solution.



C. MISE EN OEUVRE DU MODELE DE BROMLEY

Nous avons constaté dans le chapitre précédent, l'inadéquation d'un modèle purement chimique pour modéliser les courbes de répartition des chloro-complexes du cobalt sur une large plage de concentration en chlorure. Nous attendons du modèle thermodynamique une représentation bien meilleure et la possibilité d'accéder aux constantes de formation thermodynamiques des espèces considérées.

I - DEFINITION DU PROBLEME

Rappelons que les travaux de ZELTMANN, MATWIYOFF et MORGAN [29] qui vont servir de base au modèle, concernent l'étude des complexes  $\text{CoCl}_i^{(2-i)}$  ( $0 \leq i \leq 4$ ), menée par RMN du chlore 35, en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

Les données disponibles issues de ces travaux sont les suivantes :

- . La molalité en HCl, qui s'étend de 0,424 à 15,69
- . La molalité en  $\text{CoCl}_2$ , qui varie assez peu, de 0,10 à 0,16
- . L'activité des ions chlorure, calculée par la relation :

(II.41) 
$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} [\text{Cl}^-]$$

$\gamma_{\pm}$  étant pris ici comme le coefficient d'activité moyen de HCl, extrait des tables de HARNED et OWEN [27].

. L'activité de l'eau, obtenue par intégration de l'équation de Gibbs Duhem. Il s'agit vraisemblablement d'une intégration numérique de l'expression (II.36) d'après les valeurs des  $\gamma_{\pm}$  des tables.

. Les abondances relatives  $\alpha_i$  (I.22) des cinq espèces du cobalt  $\text{Co}^{2+}$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}^+$ ,  $5 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_2$ ,  $2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

1. Les lignes d'action

La recherche d'une représentation nécessite une sélection des paramètres que l'on s'autorise à ajuster. Ils peuvent être de nature très diverses et l'on est tenté de les classer dans ce que l'on pourrait nommer des lignes d'action.

Dans la plupart des problèmes de la chimie des solutions qui sont abordés au cours de cette étude, ces lignes d'action sont au nombre de quatre.

- La stoechiométrie des espèces introduites
- Les constantes de stabilité thermodynamiques
- La concentration totale des constituants
- Les coefficients d'interaction du modèle thermodynamique

Examinons chacune d'entre elles.

### 1.1. La stoechiométrie

Elle permet de définir les espèces supposées présentes dans le système. La modélisation du potentiel de Fe(III)/Fe(II) en fonction de la concentration en acide phosphorique (Ch.I, page 20) illustre l'ajustement au moyen du coefficient stoechiométrique de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Dans un modèle thermodynamique, la différence qui existe par rapport au modèle chimique réside dans l'hydratation du complexe, qui constitue une ligne d'action dans la mesure où elle peut être remise en cause par manque d'informations.

### 1.2. Les constantes de stabilité

Pour une stoechiométrie donnée, c'est la ligne d'action la plus sensible lorsqu'il s'agit de traiter des courbes de répartition, des isothermes de partage, des courbes de neutralisation, ou plus généralement des données qui représentent la concentration d'une espèce.

Pour le modèle qui est développé ici, ce sont des constantes de formation thermodynamiques. A ce titre, il peut paraître audacieux d'ajuster de tels paramètres, ce qui revient à douter de leur unicité. Cependant, il faut se rendre à l'évidence que les données de la littérature sont nettement insuffisantes à ce sujet, surtout lorsqu'il s'agit d'espèces peu communes, voire hypothétiques. On dispose la plupart du temps de constantes conditionnelles déterminées par des méthodes variées et dans des milieux de forces ioniques diverses. Leur recoupement peut être imprécis et on est contraint de considérer la constante de formation thermodynamique comme une inconnue.

### 1.3. La concentration totale des constituants

Certains logiciels d'affinement de courbes potentiométriques permettent de l'affiner et de compenser les erreurs systématiques [28]. Cependant, elle ne sera jamais considérée dans ces travaux comme un paramètre ajustable.

#### 1.4. Les coefficients d'interaction

Il s'agit, pour le modèle de Bromley, des termes  $B_M^X$  introduits dans l'équation (II.21). S'ils ont été déterminés pour la plupart des électrolytes simples, ils restent tout de même inconnus lorsqu'ils représentent l'interaction de deux ions complexes comme  $H^+$  et  $CoCl_4^{2-}$  par exemple. Ce sont donc des paramètres ajustables, contraints bien sur, de demeurer dans des limites raisonnables, mais qui constituent tout de même une ligne d'action supplémentaire, particulière au modèle thermodynamique.

#### 2. Application

Dans le cas particulier de l'étude des courbes de répartition, deux lignes d'action restent bloquées, de par les données même du problème : les espèces chimiques à envisager sont celles imposées par l'analyse des résultats expérimentaux, à savoir :

$H^+$  ;  $Cl^-$  ;  $Co^{2+}$ , 6  $H_2O$  ;  $CoCl^+$ , 5  $H_2O$  ;  $CoCl_2$ , 2  $H_2O$  ;  $CoCl_3^-$ ,  $H_2O$  et  $CoCl_4^{2-}$ .

D'autre part, les concentrations totales des constituants sont supposées exactement connues.

Ce sont en définitive les quatre constantes de stabilité, correspondant aux quatre complexes  $CoCl_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ) ainsi que les coefficients d'interaction qui représentent les paramètres ajustables pour la modélisation. Le nombre de coefficients d'interaction doit, en toute rigueur, être égal au produit du nombre d'espèces neutres ou chargées négativement avec le nombre d'espèces neutres ou chargées positivement, soit  $4 \times 4 = 16$ .

Mais un nombre de paramètres trop important n'est jamais favorable à une modélisation, d'autant plus que les données ne se prêtent pas à leur détermination individuelle précise. Il est donc souhaitable de regrouper au maximum les paramètres corrélés en posant les hypothèses suivantes :

. Toutes les interactions qui n'impliquent que les ions  $Co^{2+}$ ,  $Cl^-$  et leurs combinaisons, sont égales :

exemple :  $B(Co^{2+}/CoCl_4^{2-}) = B(Cl^-/CoCl^+) = B(Co^{2+}/Cl^-) = B_1$

. Les interactions mixtes entre  $H^+$  et les espèces  $CoCl_i$  neutres ou chargées négativement sont égales :

exemple :  $B(H^+/CoCl_2) = B(H^+/CoCl_3^-) = B(H^+/CoCl_4^{2-}) = B_3$

Compte tenu de ces simplifications, il ne subsiste que trois coefficients d'interaction,  $B_2$  étant identifié à l'interaction  $H^+/Cl^-$ . A ceux-là viennent s'ajouter les quatre constantes de stabilité, soit sept paramètres au total. Cependant, il est extrêmement long et difficile d'envisager une étude systématique de l'influence de chacun de ces paramètres sur la représentation des données, sans disposer d'un moyen d'investigation approprié.

Quelques calculs exploratoires ont montré que le modèle thermodynamique de Bromley, couplé au modèle chimique, conduit à une modélisation bien meilleure des courbes de répartition, mais qu'étant donné la complexité du problème et le nombre de paramètres impliqués, une modélisation optimale requiert une interprétation analytique des données expérimentales.

A cette fin, un logiciel d'affinement spécialement destiné à cette tâche a été mis au point. Basé sur le principe des moindres carrés, il s'appuie sur le coefficient de répartition  $\alpha_i$  de l'espèce  $i$ , de chaque solution pour restituer la valeur des sept paramètres qui vérifient la condition :

$$(II.42) \quad \sum_{pts} \sum_{i=0}^4 ( \alpha_i^{calc} - \alpha_i^{exp} )^2 \text{ est minimal}$$

## II - LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS

L'information expérimentale définissant un système chimique, peut se présenter sous diverses formes: une mesure de pH, de concentration d'espèce, d'abondances relatives, de coefficient d'activité, de coefficient osmotique... Si ces mesures sont relatives à un même système, elles ne sont pas indépendantes et constituent des variables liées, ou variables d'affinement.

On les oppose aux variables indépendantes qui, si elles définissent aussi l'état du système, ne sont pas liées les unes aux autres. Ce sont, par exemple les concentrations totales ou les volumes des phases. Pratiquement, on mène une série d'expérimentations en incrémentant une ou plusieurs variables indépendantes. Le balayage de l'une d'entre elles décrit une courbe.

D'autre part, les variables d'affinement sont soumises à un certain nombre de paramètres, constants par nature, et que l'on doit déterminer pour quantifier parfaitement le système. Si l'on prend l'exemple d'une pH-métrie, la quantité de réactif ajoutée est une variable indépendante, tandis que la mesure du pH à l'équilibre est une variable d'affinement et la sensibilité de l'électrode peut être considérée comme un paramètre.

S'appuyant sur un modèle ou une expression mathématique permettant d'obtenir une valeur calculée des variables d'affinement, la méthode de traitement consiste à trouver le jeu de paramètres qui rend minimale la somme S des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées. L'ensemble des données que l'on peut recueillir sur l'état d'un système fournit des informations complémentaires qu'il est souhaitable de traiter simultanément pour obtenir un jeu de paramètres unique.

Considérons NV variables d'affinement mesurées sur NE points expérimentaux,  $Y_{i,n}$  ( $1 \leq i \leq NV$  ;  $1 \leq n \leq NE$ ), ainsi que NP paramètres  $P_j$ , que l'on désire affiner ( $1 \leq j \leq NP$ ). Compte tenu de ces notations, la somme S s'écrit :

$$(II.43) \quad S = \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} (Y_{i,n}^E - Y_{i,n}(P_j))^2$$

Lorsque S est minimale, sa dérivée par rapport aux paramètres affinés est nulle :

$$(II.44) \quad \frac{\partial S}{\partial P_j} = -2 \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} (Y_{i,n}^E - Y_{i,n}(P_j)) \frac{\partial Y_{i,n}(P_j)}{\partial P_j} = 0$$

Comme on l'a vu dans le chapitre I, les variables  $Y_{i,n}(P_j)$  ne sont pas des fonctions linéaires par rapport aux paramètres en ce qui concerne les systèmes basés sur les équations de bilan. On peut cependant les linéariser en effectuant un développement de Taylor limité au premier ordre, qui donne :

$$(II.45) \quad Y_{i,n}(P_j) = Y_{i,n}(P_j^0) + \sum_{k=1}^{NP} (P_k - P_k^0) \frac{\partial Y_{i,n}(P_k^0)}{\partial P_k}$$

En remplaçant  $Y_{i,n}(P_j)$  par sa valeur dans (II.44), et en posant  $\Delta P_k = P_k - P_k^0$ , on obtient :

$$(II.46) \quad 0 = \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \left[ \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j} (Y_{i,n}(P_j^0) - Y_{i,n}^E) + \sum_{k=1}^{NP} \Delta P_k \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_k} \star \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j} \right]$$

$$(II.47) \quad \text{soit} \quad \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j} (Y_{i,n}^E - Y_{i,n}(P_j^0)) = \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \sum_{k=1}^{NP} \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_k} \star \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j} \Delta P_k$$

Etant donné qu'il y a autant d'équations analogues que de paramètres à affiner, ceci donne lieu à une écriture matricielle de dimension NP

$$(II.48) \quad A = B \otimes \Delta P_k$$

avec

$$(II.49) \quad A = (a_j) = \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j} (Y_{i,n}^E - Y_{i,n}(P^0))$$

$$(II.50) \quad B = (b_{jk}) = \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_k} * \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_j}$$

L'inversion de la matrice B conduit au système

$$(II.51) \quad \Delta P_k = B^{-1} \otimes A$$

les corrections sur chacun des paramètres affinés étant obtenues par simple multiplication matricielle. Leur nouvelle valeur permet de recalculer les variables  $Y_{i,n}$ , par la procédure itérative de Gauss-Newton basée sur l'équation (II.45) et décrite dans le chapitre I, page 14.

### 1. Arrêt des itérations

A chaque cycle de calcul, les corrections  $\Delta P_k$  s'affaiblissent, et l'on peut considérer, qu'au delà d'un certain seuil, les paramètres ont atteint leur valeur définitive, et interrompre le calcul.

Cependant, il existe d'autres critères d'arrêt. Si on désigne par  $S'$  la grandeur suivante :

$$(II.52) \quad S' = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NV} \sum_{n=1}^{NE} \frac{\partial Y_{i,n}}{\partial P_k} (Y_{i,n}^E - Y_{i,n}(P^0)) \Delta P_k$$

on démontre que les écarts-type  $EC_1$  et  $EC_2$  définis par :

$$(II.53) \quad EC_1 = \sqrt{\frac{S}{NE-NP}} \quad EC_2 = \sqrt{\frac{S - S'}{NE-NP}}$$

tendent vers la même limite lorsque la solution est proche. L'arrêt des itérations sera effectif lorsque ces deux écarts-type sont égaux. Leur valeur finale donne une mesure de l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

## 2. Correction des paramètres

Trois remarques concernant ce point s'imposent.

. Tout comme les variables d'affinement, les paramètres peuvent être de nature très diverses : constantes de stabilité ou de vitesse, coefficients d'interaction, concentrations ... Dans certains cas, il est impératif d'imposer des bornes de variation pour leur conserver une signification physique. Ainsi, une constante d'équilibre ou une concentration devront demeurer positives.

. Il arrive également, lorsque la solution est éloignée, que les corrections brutes issues du calcul, soient beaucoup trop fortes pour un paramètre très sensible comme un logarithme par exemple. Dans ce cas, un freinage des corrections est indispensable, sous peine de voir le calcul diverger ou de provoquer une erreur "Real overflow" interrompant l'exécution.

. Lorsque la convergence s'avère délicate, dans le cas de minimums multiples ou trop peu marqués, il peut être utile d'appliquer à la correction un facteur multiplicatif  $\lambda$  inférieur à l'unité. Cette méthode de convergence forcée, encore appelée sous-relaxation, peut s'appliquer suivant des procédures variées.

## 3. Autres remarques

. Lorsque les variables d'affinement sont de natures très différentes ou bien que les erreurs expérimentales respectives font que l'une ou plusieurs d'entre elles doivent être considérées avec une importance moindre, on affecte les termes  $(Y_{i,n}^E - Y_{i,n})$  d'un facteur de pondération.

. C'est également par le biais du facteur de pondération que l'on peut tenir compte des erreurs expérimentales qui existent sur les deux axes de coordonnées d'une courbe à affiner. C'est alors la distance du point expérimental à la courbe calculée qu'il importe de minimiser, ce qui met en jeu la pente de la courbe et de ce fait un calcul de la dérivée  $\partial Y / \partial X$ . Dans les cas qui nous concernent, nous nous ramènerons toujours à un affinement de la variable portée en ordonnée.

#### 4. Organigramme

La succession des opérations qui interviennent au cours d'un affinement par la méthode des moindres carrés, est présentée en page suivante.

### III - PROGRAMME D'AFFINEMENT SUR LES COURBES DE REPARTITION DU COBALT

Du formalisme défini auparavant, il ressort que :

- les variables indépendantes sont la concentration en  $H^+$  et la concentration totale en chlorure de cobalt.

- les  $\alpha_i$  ( $0 \leq i \leq 4$ ) sont identifiés aux variables d'affinement.

Leurs déterminations ont été effectuées sur 20 solutions ( $NE = 20$ )

- les paramètres sont les quatre constantes thermodynamiques de formation des complexes  $CoCl_i$  ( $1 \leq i \leq 4$ ),  $\beta_i$ , ainsi que les trois coefficients d'interaction sélectionnés,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$ .

L'égalité (II.47) s'écrit désormais :

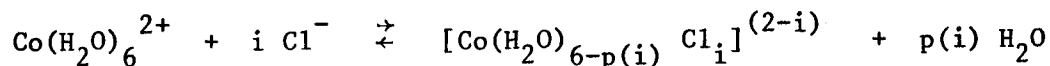
$$(II.54) \quad \sum_{i=0}^4 \sum_{n=1}^{20} \frac{\partial \alpha_i}{\partial P_j} (\alpha_i^e - \alpha_i) = \sum_{i=0}^4 \sum_{n=1}^{20} \sum_{k=1}^7 \frac{\partial \alpha_i}{\partial P_k} * \frac{\partial \alpha_i}{\partial P_j} \Delta P_k$$

dans laquelle trois termes dérivés apparaissent :

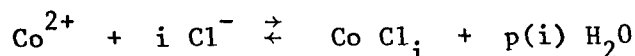
$$\left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_j} \right)_{jT} \quad (1 \leq j \leq 4) \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial \alpha_i}{\partial B_k} \right) \quad (1 \leq k \leq 3)$$

Nous allons examiner successivement le calcul analytique de ces dérivées après avoir défini et explicité un certain nombre de termes.

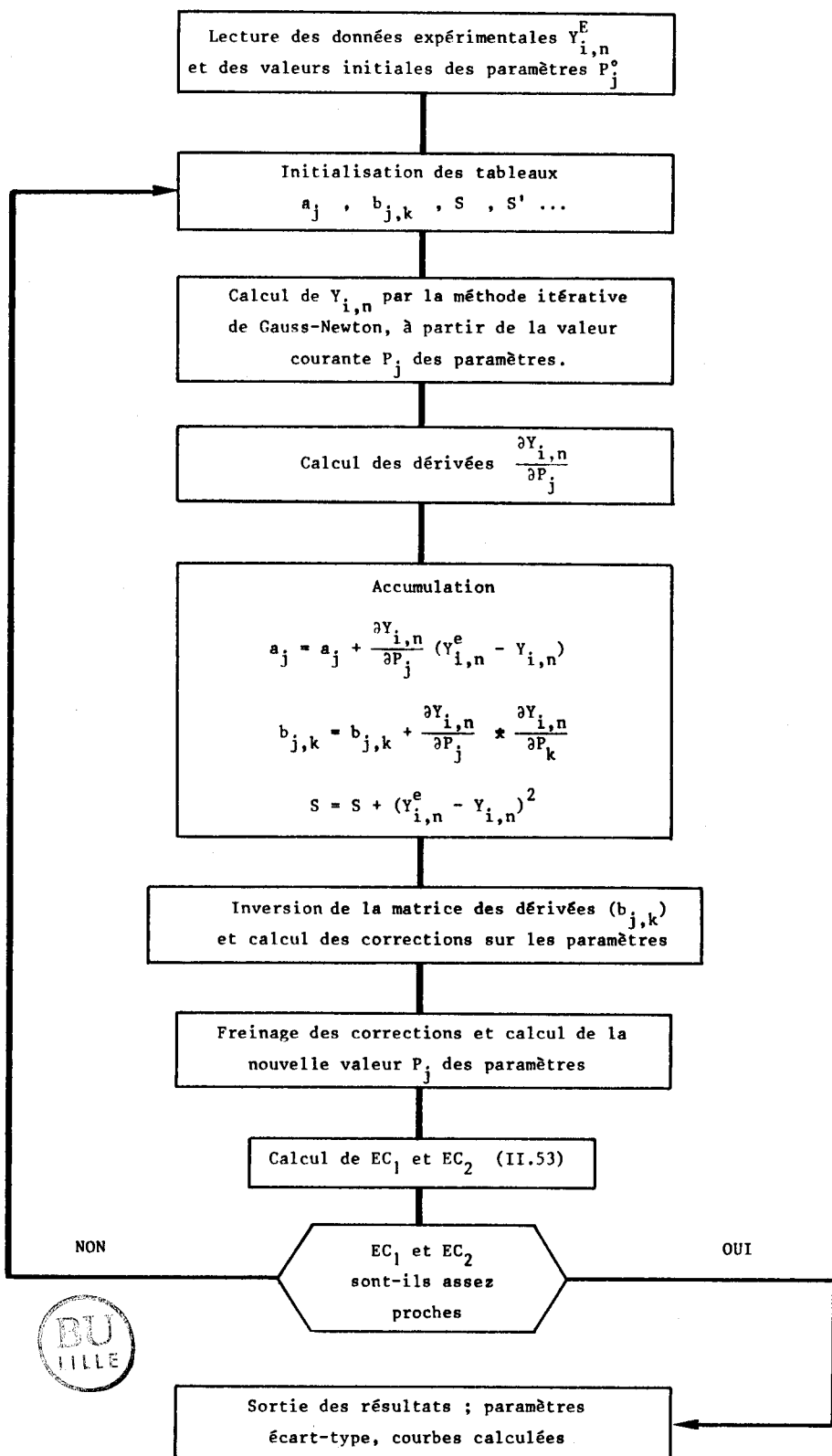
La formation d'un complexe peut s'écrire



que l'on écrit pour simplifier







avec

$$(II.55) \quad \beta_{i_T} = \frac{a_{CoCl_i} a_W^{p(i)}}{a_{Co^{2+}} a_{Cl^-}^i} = \frac{\gamma_{CoCl_i} a_W^{p(i)}}{\gamma_{Co^{2+}} \gamma_{Cl^-}^i} \quad \beta_i = R_i \beta_i$$

où  $\beta_{i_T}$  est la constante de formation thermodynamique

$\beta_i$  la constante de formation en concentration

$a_W$  l'activité de l'eau

D'autre part, le développement de  $\alpha_i$  conduit à :

$$(II.56) \quad \alpha_i = \frac{[CoCl_i]}{[Co]_T} = \frac{\alpha_i [Co^{2+}] [Cl^-]^i}{[Co^{2+}] + [CoCl^+] + [CoCl_2] + [CoCl_3^-] + [CoCl_4^{2-}]}$$

$$\alpha_i = \frac{\beta_i [Cl^-]^i}{1 + \sum_{k=1}^4 \beta_k [Cl^-]^k} = \frac{\beta_i [Cl^-]^i}{D}$$

En remplaçant  $\beta_i$  par  $\frac{\beta_{i_T}}{R_i}$ , l'expression précédente, écrite sous la forme la plus générale, devient

$$(II.57) \quad \alpha_i = \frac{\beta_{i_T} \frac{[Cl^-]^i}{R_i}}{1 + \sum_{k=1}^4 \beta_{k_T} \frac{[Cl^-]^k}{R_k}} = \frac{\beta_{i_T} [Cl^-]^i}{R_i D}$$

1. Dérivée de  $\alpha_i$  par rapport aux  $\beta_{j_T}$

Les variables  $R_i$  sont composées de termes dont les développements ont été explicités (II.24 et II.37) et dans lesquels les seuls paramètres intervenant sont des coefficients d'interaction. En d'autres termes, la dérivée des  $R_i$  par rapport aux  $\beta_{j_T}$  est nulle.

Nous admettrons de plus que la concentration en chlorure sera indépendante des  $\beta_{j_T}$ , étant calculée à partir des données expérimentales. Les dérivées

$\frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_{j_T}}$  sont de ce fait assez simples à calculer. Notons toutefois la particularité de la dérivée lorsque  $i=j$ .

$$(II.58) \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_{j_T}} = \frac{[Cl^-]^i}{D R_i} (i=j) - \frac{[Cl^-]^i}{R_i} \beta_{i_T} \frac{[Cl^-]^i}{D^2 R_j}$$

où  $0 \leq i \leq 4$  et  $1 \leq j \leq 4$ . On impose artificiellement  $R_0 = 1$  pour simplifier le traitement de l'expression.

## 2. Dérivées par rapport aux coefficients d'interaction $B_j$

L'expression (II.56) ne fait pas apparaître clairement les coefficients d'interaction. Ils sont en fait englobés dans la constante de stabilité  $\beta_k$  par l'intermédiaire du facteur d'activité  $R_k$ .

$$(II.59) \quad \beta_k (B_j) = \frac{1}{R_k(B_j)} \beta_{k_T}$$

Un calcul direct de  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial B_j}$  n'étant pas simple, on y accède en faisant intervenir une variable intermédiaire judicieuse, ici  $\beta_k$  :

$$(II.60) \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial B_j} = \sum_{k=1}^4 \frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_k} \frac{\partial \beta_k}{\partial B_j}$$

Les termes  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_k}$  découlent de l'expression  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_{k_T}}$  (II.58) dans laquelle le facteur d'activité n'intervient pas :

$$(II.61) \quad \frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_k} = \frac{1}{D} \left[ [Cl^-]^i (i=k) - \beta_k \frac{[Cl^-]^{i+k}}{D} \right]$$

Pour calculer  $\frac{\partial \beta_k}{\partial B_j}$ , il est préférable d'effectuer la dérivation sur le logarithme, en posant<sup>j</sup>:

$$\frac{\partial \beta_k}{\partial B_j} = \beta_k \frac{\partial \text{Ln} \beta_k}{\partial B_j}$$

La transformation de (II.59) conduit à :

$$(II.62) \quad \text{Ln } \beta_k = \text{Ln } \gamma_{\text{Co}^{2+}} + k \text{Ln } \gamma_{\text{Cl}^-} - \text{Ln } \gamma_{\text{CoCl}_k} - p(k) \text{Ln } a_W + \text{Ln } \beta_{kT}$$

$$(II.63) \quad \text{d'où } \frac{\partial \beta_k}{\partial B_j} = \beta_k \left( \frac{\partial \text{Ln } \gamma_{\text{Co}^{2+}}}{\partial B_j} + k \frac{\partial \text{Ln } \gamma_{\text{Cl}^-}}{\partial B_j} - \frac{\partial \text{Ln } \gamma_{\text{CoCl}_k}}{\partial B_j} - p(k) \frac{\partial \text{Ln } a_W}{\partial B_j} \right)$$

On admet bien entendu que les paramètres sont indépendants, d'où  $\frac{\partial \text{Ln} \beta_{kT}}{\partial B_j} = 0$

Dans ce programme, les dérivées des logarithmes des coefficients d'activité n'utilisent pas de procédure à indexation comme c'est le cas pour  $\frac{\partial \alpha_i}{\partial \beta_{kT}}$ .

En effet, un certain nombre de termes étant soit nuls, soit simples, un calcul au cas par cas est suffisant.

Quant à l'activité du solvant, on rappelle qu'elle a, selon le modèle de Bromley la forme suivante (voir II.37) :

$$\begin{aligned} \text{Ln } a_W = & \frac{\sum m_i}{55,55} \left[ \text{Ln}(10) A_\gamma |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I}}{3} \sigma(\sqrt{I}) - \text{Ln}(10) B \frac{I}{2} \right. \\ & \left. - \text{Ln}(10) (0,06 + 0,6 B) |Z_+ Z_-| \frac{I}{2} \Psi(aI) - 1 \right] \end{aligned}$$

Toujours en admettant que la concentration des espèces ne dépend pas des paramètres, on peut écrire

$$(II.64) \quad \frac{\partial \text{Ln } a_W}{\partial B_j} = \frac{\partial \text{Ln } a_W}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial B_j}$$

$$\text{soit } \frac{\partial \text{Ln } a_W}{\partial B_j} = \frac{\partial B}{\partial B_j} \left[ \frac{\sum m_i}{55,55} \left[ - \text{Ln}(10) \frac{I}{2} - \text{Ln}(10) * 0,6 |Z_+ Z_-| \frac{I}{2} \Psi(aI) \right] \right]$$

Les  $\frac{\partial B}{\partial B_j}$  sont également développés en extension.

### 3. Matrice des dérivées

Comme dans tous les cas où plusieurs paramètres de nature différente sont à affiner simultanément, la matrice des dérivées ( $b_{jk}$ ) est constituée de plusieurs sous-matrices. Les blocs qui se trouvent sur la diagonale principale concernent les produits des dérivées par rapport à des paramètres homologues.

### 4. Correction des paramètres

Les coefficients d'interaction n'étant pas tenus de demeurer positifs, on leur applique une correction directe, de la forme :

$$(II.65) \quad B_j = B_j^\circ + \Delta B_j$$

Les constantes de stabilité, en tant que rapports d'activité, n'ont de signification physique que si elles sont positives. Une méthode classique consiste à les corriger de la façon suivante :

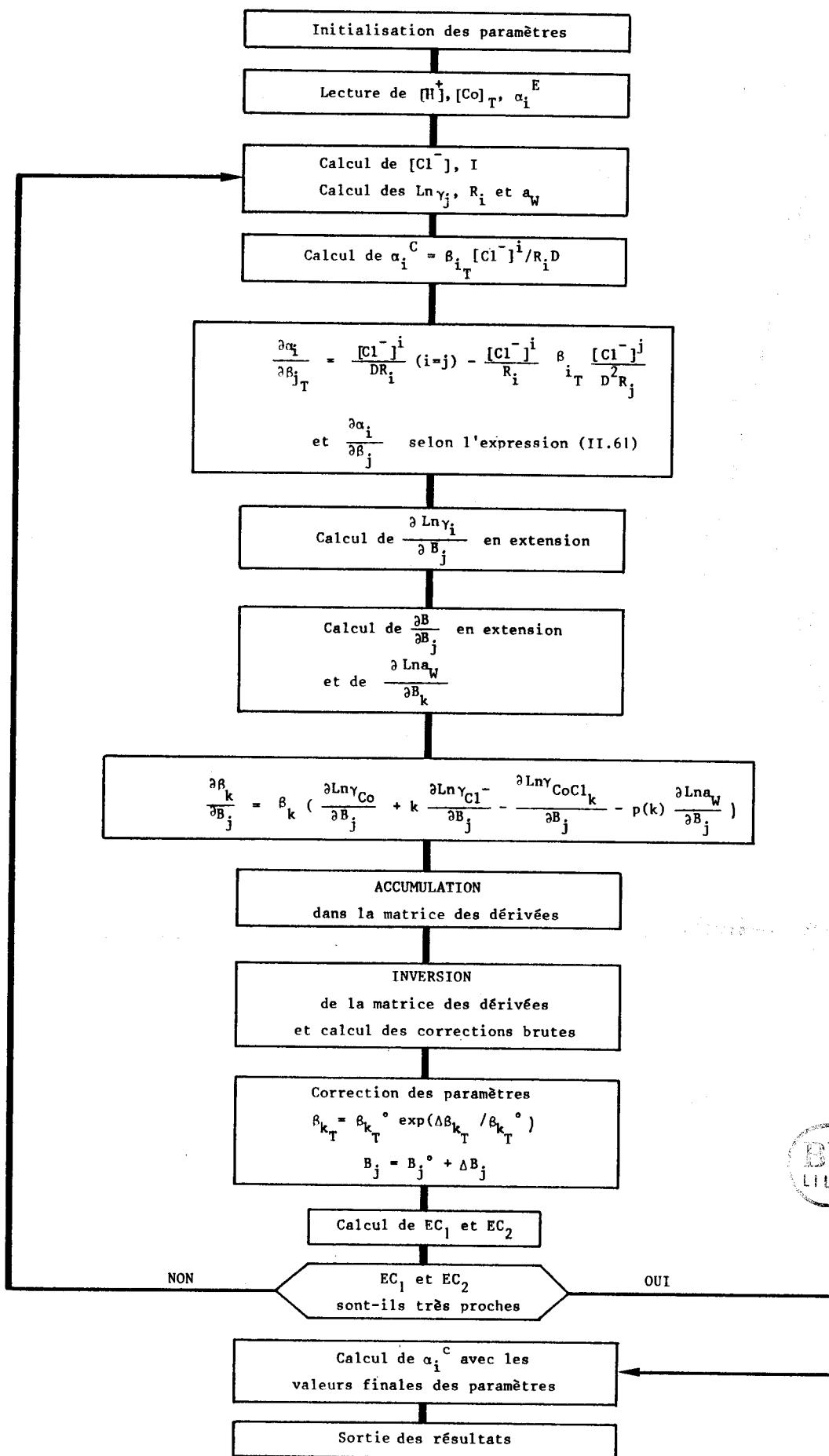
$$(II.66) \quad \beta_{jT} = \beta_{jT}^\circ \exp \left( \frac{\Delta \beta_{jT}}{\beta_{jT}^\circ} \right)$$

Nous avons admis que la concentration des complexes, la force ionique et le terme  $|Z_+ Z_-|$  ne dépendent pas des paramètres. Nous ne pouvons pas juger de l'erreur commise par cette approximation, mais elle n'entrave pas la convergence de l'affinement et simplifie énormément les calculs des dérivées.

Le logiciel est écrit en *hpl*, le langage spécifique du calculateur HP 9825 A qui a été utilisé. Son organigramme figure en page suivante.

## IV - RESULTATS

L'affinement des paramètres inconnus (constantes de stabilité  $\beta_T$ , coefficients d'interaction  $B$ ), doit conduire, en premier lieu, à une restitution correcte des courbes de répartition. Les tracés de la figure 2.1, qui d'ailleurs



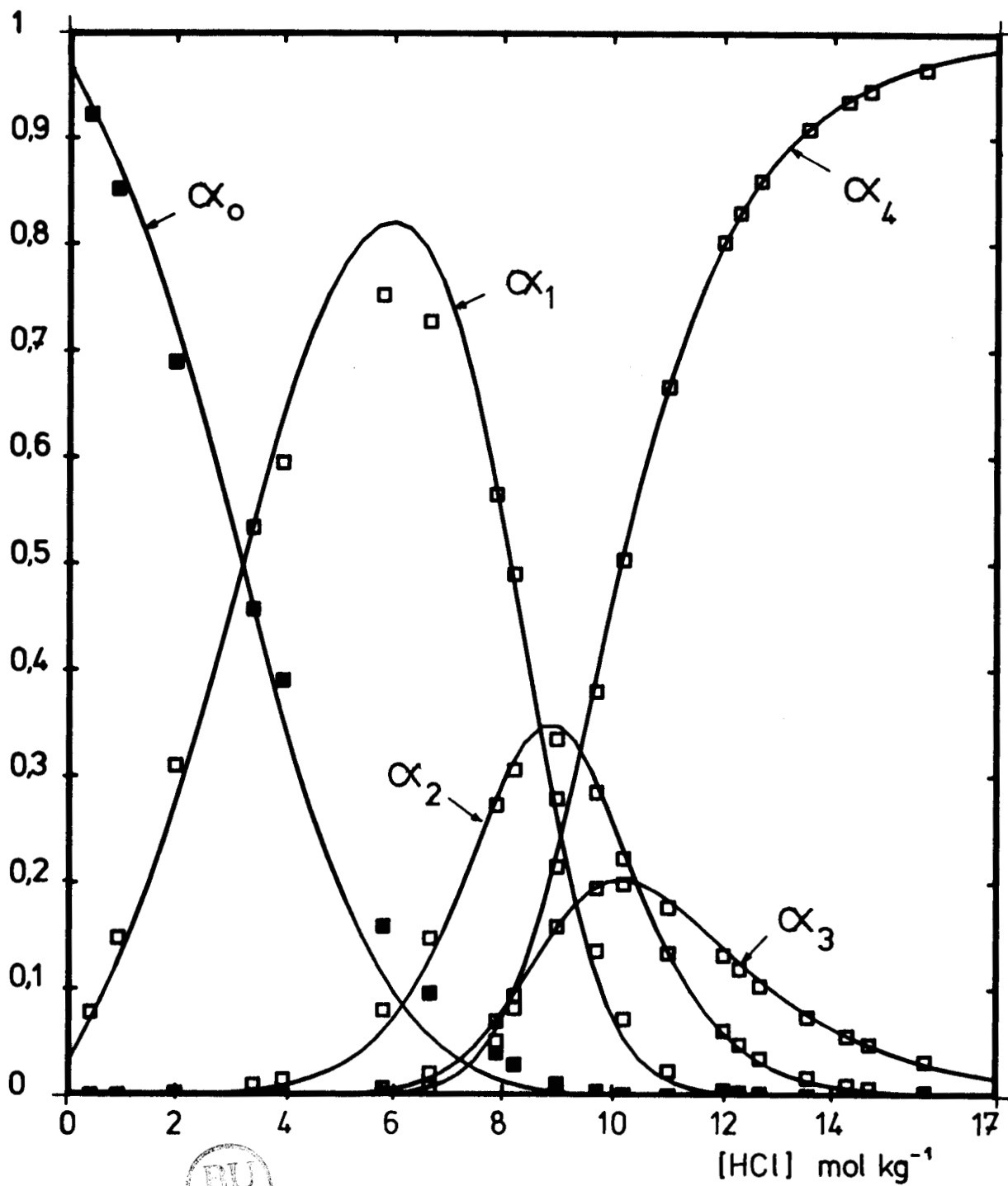


Figure 2.1. Abondances relatives  $\alpha_i = \frac{[CoCl_i^{(2-i)}]}{[Co]_T}$  des chlorocomplexes

du cobalt en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

□ : points expérimentaux [29].

— : courbes calculées avec le modèle thermodynamique de Bromley.

ne correspondent pas à l'affinement le plus favorable quant à l'écart-type, confirment la validité du modèle thermodynamique utilisé, l'amélioration par rapport au modèle purement chimique étant considérable.

Cependant, les coefficients d'interaction obtenus, et en particulier celui concernant  $H^+$  et  $Cl^-$ , permettent également de calculer l'activité de l'eau ( $a_w$ ) ainsi que celle du chlorure ( $a_{Cl^-}$ ). Il était donc intéressant de comparer les valeurs de  $a_w$  et  $a_{Cl^-}$  issues du modèle avec les valeurs réelles. Malheureusement, celles-ci n'ayant pas été mesurées lors des manipulations, il a été supposé que, étant donné la forte prédominance de HCl, on pourrait retenir comme valeurs expérimentales les valeurs calculées par Zeltmann.

Le tableau 2.A regroupe les résultats de plusieurs affinements qui diffèrent par le nombre de coefficients d'interaction affinés ainsi que par l'existence ou l'absence de molécules d'eau d'hydratation dans la formule des complexes.

Pour juger des résultats, il convient d'associer, à l'écart-type issu de l'affinement, les courbes des figures 2.2. (activité de l'eau) et 2.3 (activité en chlorure) calculées avec le même jeu de paramètres.

Il en ressort que les valeurs les plus cohérentes, et qui seront retenues pour la suite de l'étude, correspondent à l'affinement simultané des constantes de stabilité et du seul coefficient d'interaction de  $H^+/Cl^-/Co^{2+}$  ( $B_3$ ) dont la valeur n'est pas tabulée (tableau 2.A, cas 3).

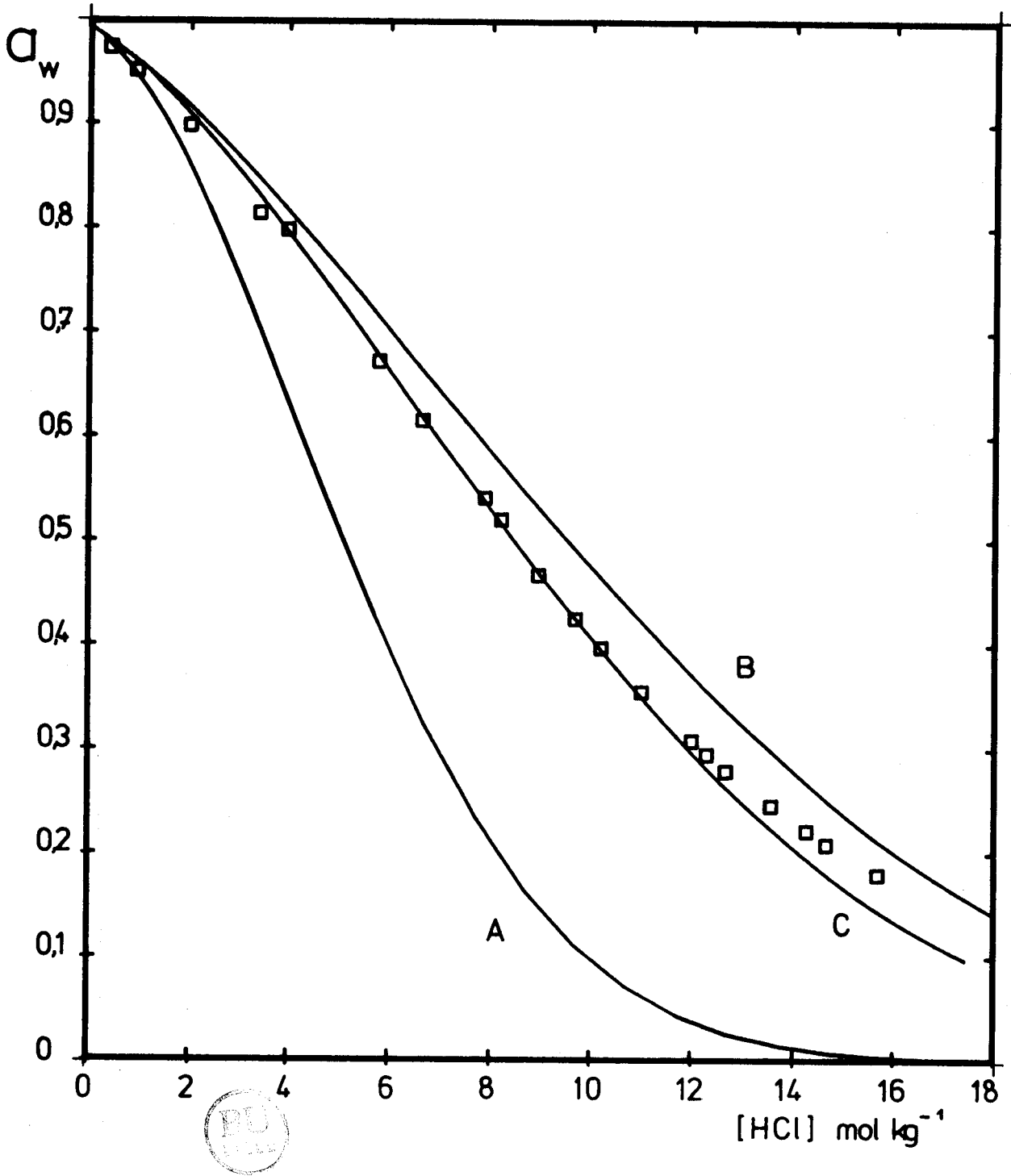
Les constatations suivantes s'imposent à l'examen des résultats:

. Le fait d'ignorer l'échange des molécules d'eau lors de la formation des complexes (tableau 2.A, cas 1) conduit à forcer les coefficients d'interaction vers des valeurs très anormales, par rapport aux valeurs attendues ( $B_1$  et  $B_2$ ) ou par rapport à la valeur maximale relevée par Bromley (0,2267 !). L'activité de l'eau et l'activité en chlorure sont alors fortement faussées (fig. 2.2.A et 2.3.A).

. Par contre, avec un mécanisme faisant intervenir l'hydratation, les paramètres d'interaction sont nettement améliorés (tableau 2.A, cas 2), les valeurs, compte tenu de l'incertitude, recouvrant la valeur attendue ( $B_1$ ) ou s'en approchant ( $B_2$ ).

. Quoiqu'il en soit, les courbes de répartition ne sont pas assez significatives en vue d'un ajustement fiable des coefficients d'interaction. Ceci est particulièrement vrai pour l'interaction  $H^+$  et  $Cl^-$ , car à la différence des





**Figure 2.2.** Evolution de l'activité de l'eau dans une solution chlorhydrique de  $\text{CoCl}_2$  (0,14 m), en fonction de la concentration en HCl.

□ : valeurs issues des tables [27].

— : courbes calculées

A en ignorant l'hydratation des chlorocomplexes du cobalt.

B en prenant en compte l'hydratation des chlorocomplexes du cobalt, et avec des coefficients d'interaction affinés sur les courbes de répartition  $\alpha_i$ .

C idem B, en fixant les coefficients  $B_H^{\text{Cl}}$  et  $B_{\text{Co}}^{\text{Cl}}$  aux valeurs des tables de Bromley [15].

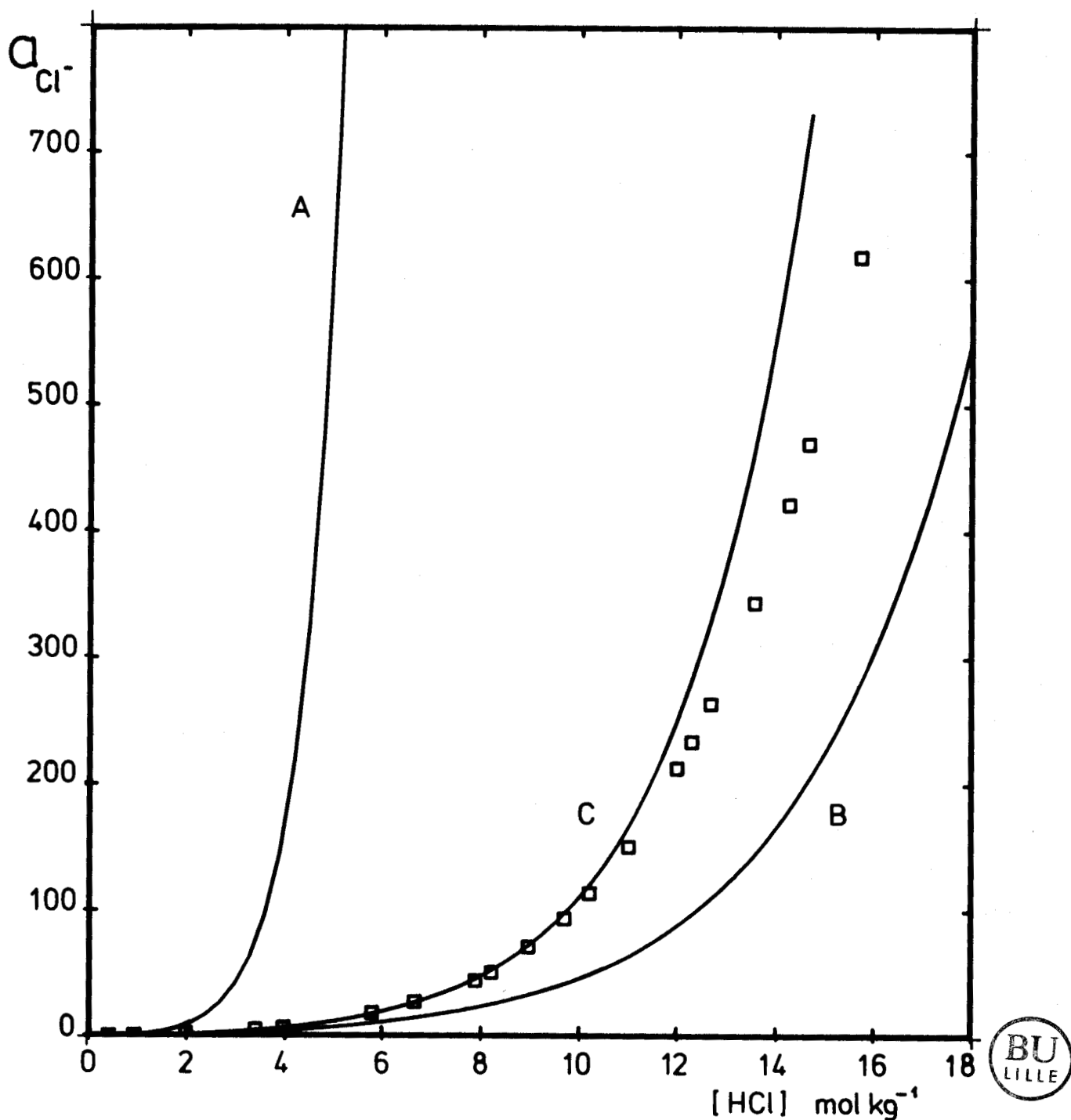


Figure 2.3. Evolution de l'activité du chlorure,  $a_{Cl^-} = \gamma_{\pm} [Cl^-]$  dans une solution chlorhydrique de  $CoCl_2$ , en fonction de la concentration en HCl.

□ : valeurs issues des tables [27] .  
 — : courbes calculées

A en ignorant l'hydratation des chlorocomplexes du cobalt.

B en prenant en compte l'hydratation des chlorocomplexes du cobalt, et avec des coefficients d'interaction affinés sur les courbes de répartition  $\alpha_i$ .

C idem B, en fixant les coefficients  $B_H^{Cl}$  et  $B_{Co}^{Cl}$  aux valeurs des tables de Bromley [15] .

autres espèces,  $H^+$  n'intervient pas directement dans la complexation. Comme nous l'avons déjà évoqué, il a donc été jugé préférable de fixer les coefficients d'interaction connus (tableau 2.A, cas 3), la représentation de l'activité de l'eau et du chlorure s'en trouvant d'ailleurs améliorée (figures 2.2.C et 2.3.C).

Remarque :

Nous avons également développé dans la même optique le modèle de Pitzer qui a été décrit brièvement auparavant. Les interactions entre deux espèces y sont représentées par deux coefficients  $\beta^0$  et  $\beta^1$ . Une réduction de leur nombre s'impose, et si on admet les hypothèses simplificatrices ayant cours dans le modèle de Bromley, on ramène à 6 le nombre de ces paramètres. De la même façon, quatre d'entre eux correspondant aux interactions  $Co/Cl$  et  $H/Cl$  figurent dans les tables de PITZER et MAYORGA [12], les deux autres étant à déterminer.

Un programme d'affinement, distinct du premier, a été décrit pour ce modèle en développant les expressions analytiques spécifiques de ses dérivées par rapport aux paramètres. Cependant, les résultats auxquels il a conduit sont moins satisfaisants. Contrairement au modèle précédent, la convergence du calcul est délicate et nécessite une sous-relaxation. Malgré cela, les valeurs finales des paramètres ne sont pas réalistes et qui plus est, affectées d'erreurs disproportionnées.

Nous n'avons pas poursuivi nos investigations en ce qui concerne le modèle de Pitzer.

paramètres (a)		1	2	3	
Espèces	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^+$	$\beta_{1T}$		$7,31(0,88)10^{-1}$	$4,55(0,36)10^{-1}$
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	$\beta_{2T}$		$2,27(0,37)10^{-3}$	$5,43(0,75)10^{-4}$
	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3^-$	$\beta_{3T}$		$4,39(0,96)10^{-6}$	$8,35(2,79)10^{-7}$
	$\text{CoCl}_4^{2-}$	$\beta_{4T}$		$7,13(2,82)10^{-9}$	$2,31(2,04)10^{-9}$
	$\text{CoCl}^+$	$\beta_{1T}$	2,35 (0,36)		
	$\text{CoCl}_2$	$\beta_{2T}$	$7,45 (1,65)10^{-3}$		
	$\text{CoCl}_3^{2-}$	$\beta_{3T}$	$2,50 (0,75)10^{-6}$		
	$\text{CoCl}_4^{2-}$	$\beta_{4T}$	$5,51 (3,0) 10^{-9}$		
Interactions	$\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$	$B_1$	-0,30 (0,03)	0,086 (0,02)	0,1016 (b)
	$\text{H}^+/\text{Cl}^-$	$B_2$	0,58 (0,02)	0,106 (0,017)	0,1433 (b)
	$\text{H}^+/\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$	$B_3$	0,35 (0,03)	-0,0018 (0,02)	$5,0(1,8) 10^{-2}$
Ecart-type			$7,57 10^{-3}$	$5,60 10^{-3}$	$1,56 10^{-2}$
$a_W$			fig.2.2.A	2.2.B	2.2.C
$a_{\text{Cl}^-}$			fig.2.3.A	2.3.B	2.3.C

(a) Seuls les paramètres affinés sont affectés d'une incertitude  $3\sigma$

(b) Valeurs de Bromley [15]



Tableau 2.A

Constantes de stabilité des chlorocomplexes du cobalt et des coefficients d'interaction.

#### D. CONCLUSION

Le modèle de Bromley, destiné à l'origine au calcul des coefficients d'activité des électrolytes forts a été généralisé aux électrolytes faibles que sont les complexes. Jusqu'à présent, les électrolytes faibles qui étaient considérés étaient des molécules neutres, qui de ce fait ne donnaient lieu qu'à des interactions très modestes.

Son application à l'exploitation des courbes de répartition des chlorocomplexes du cobalt dans des conditions extrêmes de force ionique a conduit à des résultats tout à fait satisfaisants.

Le seul défaut qu'il présente réside dans l'expression de calcul de l'activité de l'eau dont l'un des termes n'est exact que si tous les ions positifs ont la même charge, et tous les ions négatifs également. Nous n'avons pas cherché à remédier à cette imperfection car par la suite, cette condition sera généralement satisfaite.

Pour terminer, une remarque essentielle s'impose au sujet de l'interdépendance des coefficients d'interaction et des constantes de stabilité. En d'autres termes, il s'agirait de savoir où s'arrête l'interaction et où commence la formation d'une espèce. Pour y répondre, il faudrait reconsidérer toutes les théories des électrolytes, qui jusqu'à présent, ont supposé une dissociation totale, même lorsque la présence de complexes était notoire. Nous ne nous sommes pas engagés dans cette voie car cet effort aurait nettement dépassé les objectifs de ce travail.

Par la suite, les coefficients d'interaction disponibles dans la littérature seront directement utilisés. Mais nous sommes conscients que si ces coefficients prennent déjà en compte une dissociation incomplète de l'électrolyte, les constantes qui en découlent ne mesureront en fait qu'une stabilité relative. Ceci est particulièrement vrai lorsque la frontière entre les deux phénomènes est floue, à savoir lorsque les complexes sont très dissociés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. CHEN, M.I. BRITT, J.F. BOSTON, L.B. EVANS, AICHe Journal (1982), 28, 588
- [2] D. BEUTIER, H. RENON, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev (1978), 17, 220
- [3] P. DEBYE and E. HUCKEL, Phys. Z. (1923), 24, 185.
- [4] G. KORTUM, Treatise on Electro-Chemistry, Elsevier, (1965)
- [5] R.H. STOKES, R.A. ROBINSON, Electrolyte Solutions, Butterworth (1959) 2<sup>nd</sup> edition London.
- [6] R. GAUTAM, W.D. SEIDER, Part. III AICHe Journal (1979), 25, 991.
- [7] T.J. EDWARDS, J. NEWMAN, J.M. PRAUSNITZ, AICHe Journal (1975), 21, 248.
- [8] J.N. BRONSTED, J. Amer. Chem. Soc. (1923), 45, 2898.
- [9] E.A. GUGGENHEIM, J.C. TURGEON, Trans. Faraday Soc. (1955), 51, 747.
- [10] H. RENON, "Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions"
- [11] K. PITZER, J. Phys. Chem. (1973), 77, 268.
- [12] K. PITZER, G. MAYORGA, J. Phys. Chem. (1973), 77, 2300.
- [13] C. CHEN, HI. BRITT, J.F. BOSTON, L.B. EVANS, AICHe Journal (1979), 25, 820
- [14] D. BEUTIER, Thèse D.I. Univ. Paris 6e (1979)
- [15] L.A. BROMLEY, AICHe Journal (1973), 19, 313.
- [16] T.J. EDWARDS, G. MAURER, J. NEWMAN, J.M. PRAUSNITZ, AICHe Journal (1978), 24, 966
- [17] J.L. CRUZ, H. RENON AICHe Journal (1978), 24, 817
- [18] H. RENON, J.M. PRAUSNITZ, AICHe Journal (1968) 14, 135.
- [19] P. DEBYE, J. Mc. AULAY, Phys. Z. (1925), 26, 22.
- [20] A.M. ABDULSATAR, S. SRIDHAR, L.A. BROMLEY, AICHe Journal (1977) 23, 62.
- [21] P. RAY, L.A. BROMLEY, AICHe Journal (1975) 21, 600.
- [22] M.C. COGNET, H. RENON, Hydrometallurgy, (1976), 2, 265.
- [23] L.A. BROMLEY, J. Chem. Thermo. (1972) 4, 669.
- [24] W.M. LATIMER, "The oxidation State of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions" (1952), 2<sup>nd</sup> ed. PRENTICE HALL.
- [25] C.W. DAVIES, "Ion Association" (1962) Butterworth WASHINGTON
- [26] MEISNER H.P., C.L. KUSIK, AICHe Journal (1972) 18, 294.
- [27] H.S. HARNED, B.B. OWEN, "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions" 3<sup>rd</sup> edition, Reinhold Publishing Corp. N.Y. (1958) p. 469.

- [28] G. NOWOGROCKI, J. CANONNE, M. WOZNIAK, *Anal. Chem. Acta.*(1979) 112, 185.
- [29] A. ZELTMANN, N.A.MATWIYOFF , L.O. MORGAN, *J. Phys. Chem.* (1968) 72,121.

**CHAPITRE III**

**LOGICIELS DE SIMULATION ET D'AFFINEMENT  
DES DONNEES A L'EQUILIBRE, POUR DES ELECTROLYTES CONCENTRES**



Si l'on sait modéliser le comportement d'un système chimique dans lequel la force ionique reste sensiblement constante, avec l'aide d'un modèle purement chimique, il en va tout autrement d'un système dans lequel la force ionique peut varier notablement. Un certain nombre de grandeurs, considérées constantes jusqu'alors sont alors amenées à varier, parfois considérablement. C'est le cas des coefficients d'activité, dont les fluctuations entraînent inévitablement celles des constantes de stabilité conditionnelles (fig.1.8).

Pour tenir compte de cet aspect thermodynamique du système, nous avons cherché à améliorer le modèle existant en lui adjoignant des relations supplémentaires entre les coefficients d'activité et la composition de la solution. Dans cet objectif, la théorie de Bromley a donné pleine satisfaction dans la mesure où elle a permis de retrouver le comportement du système  $\text{CoCl}_2$  en milieu chlorure très concentré (fig.2.1).

Les informations que nous possédons sur ce modèle et en particulier les tables des paramètres d'interaction, compilés par Bromley, permettent d'envisager son application dans un système chimique quelconque, à travers un programme de simulation général. Par la souplesse de ses sorties et de son utilisation, le logiciel MODEX consacré au modèle chimique, est tout indiqué pour servir de base d'implantation au modèle thermodynamique.

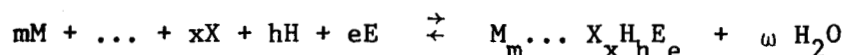
La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de ce nouveau programme général de modélisation G.MODEX, qui se présente en définitive comme une version améliorée du MODEX chimique, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue des ressources d'entrées-sorties des informations. Ses domaines d'application recouvriront largement ceux du MODEX

chimique, à l'exception toutefois des réactions de précipitation qui ne seront pas envisagées dans cette version. Le programme peut occasionnellement servir à la détermination des paramètres. Après de longs tâtonnements, on peut en effet parvenir à cerner l'influence de chacun d'entre eux, et à en sélectionner un jeu optimal ; mais cela n'est pas sa vocation principale, et il sera efficacement remplacé par un logiciel d'affinement tout aussi général que G.MODEX et scrupuleusement construit sur le même modèle. Sa fonction essentielle sera la détermination des paramètres au moyen d'informations expérimentales d'origines très diverses, sur lesquelles il devra s'appuyer. La valeur des paramètres ainsi obtenus pourra ensuite être transmise au G.MODEX qui calculera toute donnée à l'équilibre concernant le système hors des conditions expérimentales.

La description de ce programme fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

A. LE PROGRAMME DE SIMULATION G.MODEX

Rappelons tout d'abord que le logiciel sur lequel doit être implanté notre modèle thermodynamique admet un nombre illimité d'espèces, définies comme des combinaisons de plusieurs constituants de base, obéissant à la réaction chimique générale :



dont la constante de formation exprimée en concentration s'écrit :

$$\beta = \frac{[M_m \dots X_x H_h E_e]}{[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e}$$

les molécules d'eau ne seront prises en compte que dans la constante thermodynamique correspondante.

Si l'on élimine la contribution des précipités, la conservation de l'espèce X par exemple, se traduit par l'égalité décrite au chapitre I :

$$(III.1) \quad q_{X_c} = v[X] + v \sum x \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum x \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e$$

L'ensemble de ces équations constitue un système non linéaire qui a pour inconnues les concentrations libres des constituants M, ...X, H, E. Le modèle chimique admet en effet que les  $\beta$  sont indépendants de ces variables. Nous ne reviendrons pas sur l'algorithme de Gauss-Newton (Ch.I) qui permet la résolution de ce système au moyen d'itérations successives.

I - LE PRINCIPE DU CALCUL

L'adaptation du modèle thermodynamique se résume finalement à expliciter la variation des constantes de formation  $\beta$  et  $\bar{\beta}$  qui apparaissent dans l'équation (III.1). Dès lors que l'on connaît les concentrations libres des

constituants, on est en mesure de calculer les  $\beta$  au moyen des relations :

$$(III.2) \quad \beta = \frac{\gamma_M^m \cdots \gamma_X^x \gamma_H^h}{\gamma_M^m \cdots X_x H_h E_e a_W^\omega} * \beta_T$$

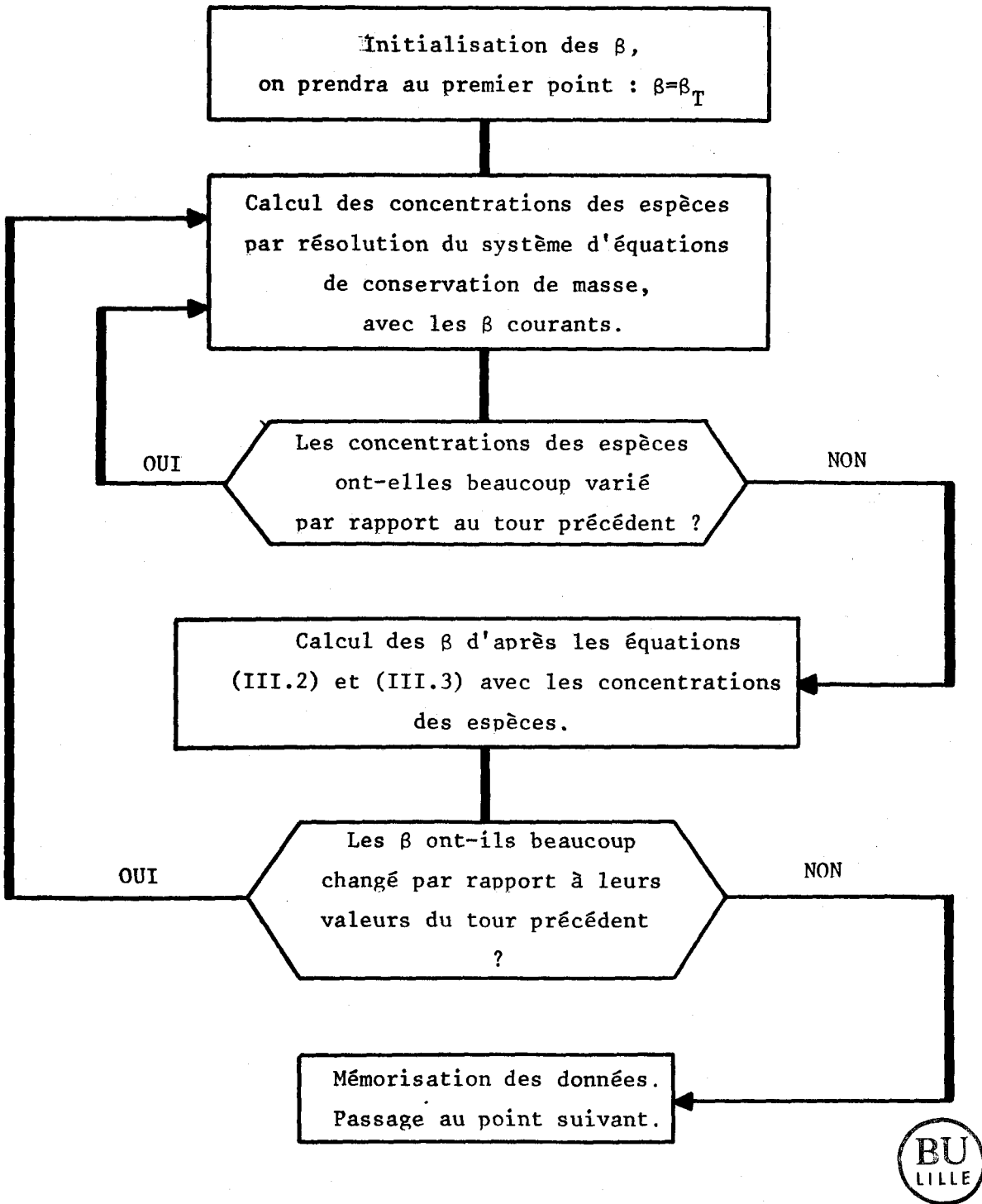
$$(III.3) \quad \text{et } \log \gamma_x = \frac{-A \gamma_x^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F([M], \dots [X], [H], \beta_i)$$

La méthode la plus simple qui se dégage de ces observations consiste à calculer alternativement les concentrations des espèces à  $\beta$  constants, puis les constantes de stabilité  $\beta$  aux concentrations courantes, jusqu'à ce que les fluctuations des unes et des autres deviennent inférieures à un seuil donné.

Celà étant, on dispose alors des concentrations de toutes les espèces ainsi que leurs coefficients d'activité, qui sont immédiatement mémorisés. Le tracé d'une courbe complète s'effectue comme dans le modèle chimique par incrémentation progressive de la quantité totale introduite de l'un ou de plusieurs constituants.

L'organigramme simplifié suivant schématise le procédé.

Etant donné que d'un point de calcul à un autre, les fluctuations des  $\beta$  restent relativement faibles, la convergence est très rapide, et dans la plupart des cas, le nombre de cycles excède rarement huit. Qui plus est, aucune divergence n'a été constatée, sans qu'aucune précaution n'ait été prise à cet endroit.



Calcul des concentrations à l'équilibre.



Les nouvelles équations qui ont été introduites concernent essentiellement les intermédiaires pour le calcul de l'activité de l'eau et des coefficients d'activité et ne présentent pas de difficultés particulières du fait de l'homogénéité de l'expression qui définit le  $\text{Ln } \gamma_i$  selon Bromley. Ces équations constituent en définitive un bloc modulaire intercalé entre la Newton et les instructions de fin de calcul, qui peut-être aisément shunté pour transformer au besoin le modèle thermodynamique en modèle chimique. Nous verrons ultérieurement par quel ordre cette transformation peut avoir lieu.

## II - AUTRE PROCEDE

Rappelons que les inconnues du système sont non seulement les concentrations libres des espèces, mais également la constante de stabilité conditionnelle  $\beta$  de chacun des complexes. Si l'on désigne par A le nombre de constituants et C le nombre des complexes, il existe donc A+C inconnues, qui sont déterminées en deux temps dans la méthode précédente.

Le procédé qui est décrit ici prévoit la détermination en bloc de toutes les inconnues, par la résolution d'un système non linéaire de A+C équations.

La conservation de masse fournit les A premières équations, tandis que les C dernières découlent de la transformation de la relation (III.2) sous la forme :

$$(III.4) \quad \text{Ln } \beta_T = \text{Ln } \beta + \text{Ln } \gamma_{M_m \dots X_x H_h E_e} - m \text{Ln } \gamma_M - x \text{Ln } \gamma_X \dots + \omega \text{Ln } a_W$$

Or on rappelle que d'après Bromley :

$$(III.5) \quad \text{Ln } \gamma_i = \text{Ln}(10) * \left[ \frac{-0,511 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_{j=2,4,6\dots} \left\{ \frac{(0,06 + 0,6 B_i^j) |Z_i Z_j|}{1 + \frac{1,5}{|Z_i Z_j|} I} + B_j^i \right\} * \frac{(|Z_i| + |Z_j|)^2}{4} [j] \right]$$

où I, la force ionique, est une fonction des concentrations libres, mais également des complexes, et de ce fait, des  $\beta$ .

L'activité de l'eau (II.37) est aussi une fonction assez rébarbative de toutes ces inconnues et en fait, les seules grandeurs qui restent constantes dans ces expressions sont les coefficients stoechiométriques, les coefficients d'interaction, les charges et les  $\beta_T$ .

Nous disposons donc d'un système non linéaire qui comporte autant d'équations que d'inconnues, donc, à priori, soluble, et que l'on soumet à la méthode de Gauss-Newton. Notons au passage que cette procédure nécessite le calcul des dérivées de toutes les équations par rapport à toutes les inconnues !

Bien entendu, les résultats que l'on obtient par ce procédé sont rigoureusement identiques à ceux de la méthode des approximations successives. Elle possède cependant l'inconvénient majeur d'être trois à quatre fois plus lente, ce qui est dû en partie au temps d'inversion de la matrice qui n'est plus symétrique et qui compte  $2AC + C^2$  éléments supplémentaires. Pour cette raison, la procédure n'a pas été retenue.

### III - SPECIFICITES DU MODELE THERMODYNAMIQUE

#### 1. Partage d'un constituant très favorable à la phase organique.

Les constituants M, ..., X, H qui participent à la formation d'une espèce complexe ont été, dans le modèle chimique, supposés exclusivement présents dans la phase aqueuse. Cette convention peut s'avérer inadaptée lorsque l'un des constituants est fortement déplacé vers la phase organique et que sa concentration en phase aqueuse est, en conséquence, excessivement faible. C'est fréquemment le cas de l'extractant qui présente par nature une très faible solubilité dans l'eau. Il est alors nécessaire d'introduire une constante de partage  $\bar{\beta}$ , qui peut être fictive, de façon que ce constituant se retrouve essentiellement en phase organique. Il apparaît alors une disproportion entre les inconnues qui, cependant, n'est pas préjudiciable aux résultats du calcul car les autres  $\bar{\beta}$  englobent la constante de partage du constituant en question.

Le nouveau programme prévoit dans un tel cas, de définir tout constituant par rapport à la phase dans laquelle il est prépondérant. Cette possibilité confère à l'ensemble des données un côté plus réaliste, tout en laissant inchangée l'issue du calcul, sous réserve de modifier en conséquence les constantes de stabilité subordonnées.

## 2. Coefficients d'activité dans la phase organique

Le milieu organique étant composé en grande majorité de molécules neutres, plus ou moins polarisées, les forces de Van Der Waals constituent la principale origine des interactions au sein de cette phase. On peut vraisemblablement admettre une représentation simple de l'activité en phase organique en écrivant que pour une espèce donnée, le logarithme de son coefficient d'activité est proportionnel à sa concentration, ce qui découle par dérivation de la fonction d'excès de Gibbs (II.6).

Un certain nombre de modèles ont été proposés jusqu'à présent pour améliorer cette expression, et une étude comparative de chacun d'entre eux a été menée par TENG et Coll.[1].

Ce modèle de base a été intégré localement au sein du programme de modélisation et testé dans les conditions expérimentales qui nous préoccupent. A la suite d'un certain nombre de simulations d'isothermes de partage, nous avons constaté que ces facteurs d'activité sont quasiment inopérants. Ceci peut s'expliquer par le fait que les concentrations de l'extractant et du tiers solvant sont maintenues d'une isotherme à l'autre. La composition de la phase organique reste ainsi à peu près constante, et limite les fluctuations du facteur d'activité.

Comme les applications du programme se limitent, à court terme, à des conditions expérimentales voisines, nous assimilerons les activités des espèces organiques à leur concentration. Toutefois, les dimensionnements et la structure du programme G.MODEX sont tels, que l'implantation d'un modèle d'activités peut avoir lieu sans difficultés.

## 3. Le système d'unités

Si l'expression des concentrations dans l'échelle des molarités est commode pour le modèle chimique, elle est beaucoup moins utilisée lorsqu'il s'agit du calcul de solutions d'électrolytes concentrées (Ch. II). Il devient indispensable d'adopter l'échelle des molalités qui fait référence non plus au volume de la solution mais à la masse d'eau contenue dans le système. En ce qui concerne la phase organique, les unités seront maintenues aux molarités du fait qu'aucun terme d'activité n'est prévu pour les espèces présentes dans cette phase.



Ce système d'unités mixtes ne présente pas d'inconvénient dans la mesure où le bilan de conservation a lieu sur un nombre de moles et où d'autre part, les données sont cohérentes avec le système adopté. La structure de l'équation (III.1) et par extension celle du développement du calcul, ne subissent aucune modification. Il suffit d'envisager le terme  $v$  comme une masse d'eau et  $[X]$  comme une concentration en moles par kg d'eau, tandis que  $\bar{v}$  et  $[\bar{X}]$  conservent leur signification antérieure. Ainsi, on se réserve la possibilité de travailler en configuration "modèle chimique" et de traiter des données en mole  $l^{-1}$ .

#### 4. Réactions électrochimiques

Dans le MODEX chimique, l'électron peut être introduit comme constituant particulier pour simuler des réactions électrochimiques. La transposition de cette option au modèle thermodynamique doit s'accompagner d'un traitement particulier en ce qui concerne :

. Son coefficient d'activité

Le constituant électron est en réalité un intermédiaire de calcul et ne correspond pas véritablement à une espèce présente en solution. Pas plus que l'on ne peut définir sa concentration réelle, on ne peut lui attribuer de coefficient d'activité. Celui-ci sera fixé à l'unité.

. Les interactions

Pour la même raison, on ne peut concevoir d'interaction entre un électron et une quelconque espèce chimique, ce qui nécessite d'éliminer, dans le calcul des coefficients d'activité des autres espèces, toutes les contributions qui mettent en jeu le constituant électron. On obtient très simplement cet effet en annulant momentanément la concentration de l'électron, ce qui élimine la totalité du terme d'interaction correspondant (voir équation II.25).

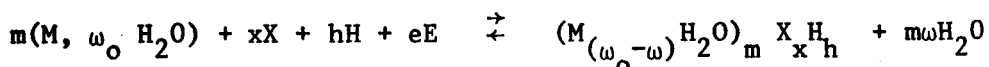
#### 5. Données supplémentaires relatives au modèle thermodynamique.

En comparaison du modèle chimique, la définition complète du problème nécessite certaines données complémentaires :

. La concentration et la charge des contre-ions. Ces derniers sont définis comme des constituants à part entière même s'ils ne jouent chimiquement aucun rôle.

. La charge de tous les constituants, pour le calcul de la force ionique et des coefficients d'activité. Les constituants définis en phase organique sont obligatoirement choisis parmi les entités dont la charge est nulle.

.Le coefficient  $\omega$  traduisant la formation d'eau concomitante à celle du complexe, par déshydratation d'un constituant selon la réaction générale :



. Les paramètres d'interaction  $B_M^X$  sur lesquels s'appuie le modèle de Bromley. Il a été admis que des regroupements peuvent avoir lieu afin d'en réduire le nombre autant que possible.

#### IV - INTRODUCTION DES DONNEES

Après avoir indiqué les données supplémentaires impliquées dans le modèle thermodynamique, il est bon de les replacer dans la procédure générale d'entrée qui fait par ailleurs l'objet d'un programme indépendant.

##### 1. Données relatives à chaque constituant

- son nom
- sa charge
- la phase dans laquelle il est prépondérant (on lui assignera un 0 s'il s'agit de la phase aqueuse, un 1 dans le cas contraire).
- sa concentration initiale dans chacune des deux phases exprimée dans l'unité adéquate.
- sa concentration ajoutée. Associée à l'incrément d'ajout, cette valeur permet le tracé d'une courbe.

##### 2. Données relatives à chaque complexe

- les coefficients stoechiométriques relatifs à chaque constituant
- le nombre de molécules d'eau libérées  $\omega$
- le logarithme décimal de sa constante de stabilité thermodynamique
- la phase dans laquelle il est défini (0 ou 1).

### 3. Données relatives aux interactions

Comme on peut définir un coefficient d'interaction par couple d'espèces, chacun d'entre eux peut être disposé dans une matrice carrée symétrique, dont la dimension est égale au nombre total d'espèces.

En réalité, chaque coefficient d'interaction porte un indice, qui lui est substitué dans la matrice. Cette méthode permet d'accélérer l'entrée de ces données du fait que, par les regroupements, les indices sont entiers et peu nombreux. L'indice 0 représente par convention un coefficient d'interaction nul ou inexistant.

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous le tableau obtenu dans le cas hypothétique du jeu de constituants  $\overline{R_3NHCl}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Li^+$ , et de complexes  $CoCl^+$ ,  $CoCl_2$ ,  $CoCl_3^-$ ,  $CoCl_4^{2-}$ .

	$\overline{R_3NHCl}$	$Co^{2+}$	$Cl^-$	$Li^+$	$CoCl^+$	$CoCl_2$	$CoCl_3^-$	$CoCl_4^{2-}$
$\overline{R_3NHCl}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$Co^{2+}$	0	0	1	0	0	1	1	1
$Cl^-$	0	1	0	2	1	1	0	0
$Li^+$	0	0	2	0	0	3	3	3
$CoCl^+$	0	0	1	0	0	1	1	1
$CoCl_2$	0	1	1	3	1	1	1	1
$CoCl_3^-$	0	1	0	3	1	1	0	0
$CoCl_4^{2-}$	0	1	0	3	1	1	0	0

On dénombre trois coefficients d'interaction  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  qui représentent les interactions entre le couple d'espèces portant l'indice 1, 2 ou 3  
 ex :  $B_{Li}^{Cl} = B_2$  ,  $B_{CoCl_2}^{CoCl_3^-} = B_1$

4. Enfin, la masse d'eau (en kg), le volume de phase organique (en litres) et l'incrément d'ajout complètent le jeu des données.

## V - UTILISATION DU PROGRAMME

Le logiciel G.MODEX a été écrit et mis au point sur un ordinateur Hewlett-Packard de la série 200 (HP 9816), couplé à un lecteur de disquette de 3"1/4 (HP 9121 D) et à une imprimante. Il utilise un langage Basic étendu, spécifique à Hewlett-Packard. Toutefois, la plupart des instructions sont communes au Basic microsoft, et hormis les problèmes de syntaxe et de présentation des résultats, ce logiciel peut faire l'objet d'une transcription intégrale sur tout micro-ordinateur disposant d'une capacité mémoire suffisante. Les instructions occupent 26 900 octets.

La procédure d'introduction des données ne figure pas dans le G.MODEX et fait l'objet d'un programme particulier. Pour cette raison, la mise en service du logiciel suppose un enregistrement préalable de toutes les données nécessaires au calcul.

L'exécution du programme exploite les possibilités du langage conversationnel et des touches redéfinissables ("softkeys") sur le clavier. Elle se déroule en trois temps : le conditionnement du calcul, le calcul par lui-même et enfin son exploitation. Examinons successivement ces trois étapes.

### 1. Conditionnement du calcul

Cette étape concerne toutes les opérations de dimensionnement des variables, de chargement des données en mémoire centrale et de sélection du tracé.

L'opérateur indique tout d'abord le nom du fichier de données et dispose de la possibilité de les contrôler ou de les modifier. Il doit définir les caractéristiques de la courbe calculée qu'il désire voir apparaître à l'écran. Pour ce faire, l'abscisse et l'ordonnée sont sélectionnées parmi les 10 possibilités suivantes:

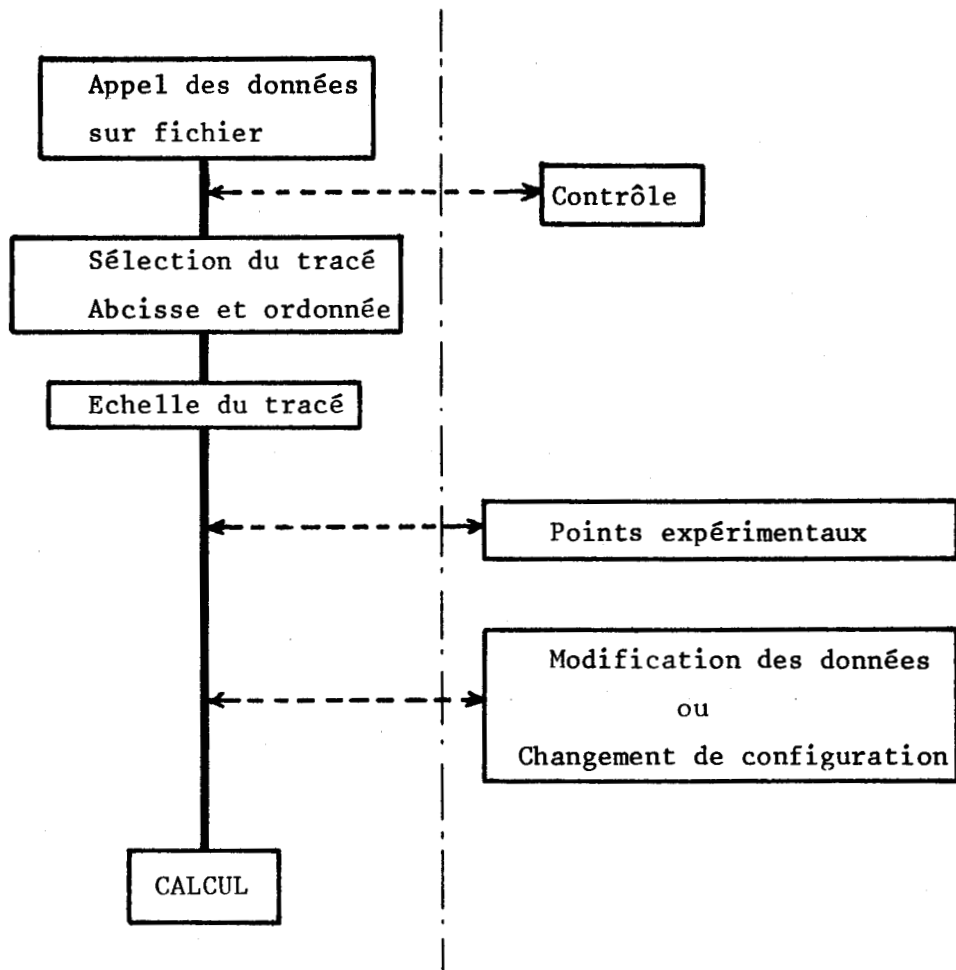
1. Le volume ajouté
2. Une somme de concentrations d'espèces
3. Une somme d'activités d'espèces
4. Un coefficient d'activité individuel
5. L'activité de l'eau
6. La force ionique
7. Le coefficient osmotique
8. Le coefficient d'activité moyen de la solution aqueuse
9. Le nombre de moles total
10. Un coefficient de partage

Il a la possibilité d'en prendre le logarithme décimal ou népérien et d'appliquer un facteur multiplicatif.

Après avoir défini l'échelle du tracé, il peut, s'il le désire, faire apparaître à l'écran, en superposition avec la courbe, une ou plusieurs séries de points expérimentaux préalablement enregistrés sur fichier. L'opérateur peut, au besoin, modifier les données du problème, en réaffectant au clavier, la valeur désirée dans les variables ou les tableaux adéquats. Le passage en configuration "chimique" est alors permis par simple affectation de la valeur 1 dans la variable *Enab 9*. Par défaut, le modèle se trouve en configuration "thermodynamique", (*Enab 9 = 0*).

Lorsque les modifications sont achevées, le programme s'engage dans la phase de calcul.

Le diagramme suivant schématise le déroulement des interventions depuis la mise en route :



Aiguillages optionnels

## 2. Phase de calcul

Le G.MODEX détermine la composition du système à l'équilibre, dans les conditions définies par l'ensemble des données. Nous rappellerons que le principe de calcul a déjà été décrit et que son issue fournit pour chaque espèce introduite sa concentration et son coefficient d'activité. Ces deux termes immédiatement mémorisés permettent de recalculer les grandeurs sélectionnées pour l'abscisse et l'ordonnée, et d'afficher sur l'écran le point correspondant.

La quantité totale du constituant  $i$  au point  $n$  est ensuite incrémentée suivant :

$$q_i(n+1) = q_i(n) + C_i D$$

où  $C_i$  est la concentration ajoutée du constituant  $i$  et  $D$  l'incrément d'ajout homogène à un volume ou une masse.  $C_i$  et  $D$  sont précisés dans le jeu de données. Ces nouvelles quantités totales définissent de nouvelles conditions, et le pointeur de programme est renvoyé en tête de calcul. Progressivement, la courbe va apparaître tandis que l'abscisse et l'ordonnée du point courant sont affichés sur l'écran.

Pendant le déroulement du calcul, aucune interrogation n'apparaît à l'écran. L'opérateur peut cependant modifier le contenu des variables sans stopper l'exécution. Ceci permet aisément d'accélérer la progression de la courbe en augmentant l'incrément, ou bien de modifier l'un des paramètres et visualiser immédiatement son influence sur la courbe calculée.

La fin du mode calcul, ou le passage en mode exploitation se caractérise par l'apparition dans le bas de l'écran d'une grille dans laquelle sont inscrits dix mots-clé désignant les possibilités qui s'offrent à l'opérateur à partir de cet instant.

## 3. Phase d'exploitation

Toutes les grandeurs fondamentales (concentrations à l'équilibre, coefficients d'activité) ayant été mémorisées à chaque point au cours de la période précédente, il est désormais possible de restituer toute autre quantité relative aux mêmes conditions et dans un laps de temps beaucoup plus court (moins de trente secondes en général pour 100 points). Toutes les courbes tracées ainsi peuvent être mémorisées, imprimées, stockées sur disquette,

visualisées à l'écran en surimpression ...

L'ensemble de ces options est au service permanent de l'opérateur, par l'intermédiaire de la grille de mots clé que nous appellerons "le serveur principal" et qui est reproduit ci-dessous. Chacun de ces mots clé correspond à une touche du clavier.

Examinons à tour de rôle chacune de ces fonctions.

CALCUL	CHOIX	ECHELLE	ENREGIS.	VERIFICATION
EXPLOITATION	GRAPHIQUES	PTS. EXPE.	MEMORISATION	PRINT.

. EXPLOITATION

C'est la fonction qui permet à l'opérateur de faire apparaître à l'écran la courbe de son choix parmi les dix possibilités énumérées page 86. L'introduction d'un code lui réserve le droit de ne changer que la grandeur portée sur un seul des axes. Si la nouvelle courbe ne rentre pas dans les limites de l'échelle en place, il a le loisir d'en imposer de nouvelles ou de laisser au calculateur le soin de déterminer lui-même les points extrêmes de la courbe de façon à la voir apparaître intégralement à l'écran. Dans ces deux cas, la courbe précédente est effacée et remplacée par la nouvelle sauf si l'opérateur commande une surimpression.

Lorsque la procédure est achevée, le serveur principal réapparaît.

. GRAPHIQUES

L'appui sur cette touche fait apparaître le serveur graphique

RESTORE	→ GRA 1	→ GRA 2	→ GRA 3	
SORTIE	GRA 1 →	GRA 2 →	GRA 3 →	

L'image graphique qui occupe l'écran peut être mise en mémoire dans l'un des trois registres ( → GRA 1) prévus à cet effet. Mais à l'inverse, il est possible de restituer à l'écran une image stockée antérieurement (GRA 1 →) sans perdre pour autant l'image qu'elle remplace (objet de la touche RESTORE).

La touche SORTIE redonne le contrôle au serveur principal.

. POINTS EXPE.

L'opérateur dispose de cette fonction pour surimprimer un ensemble de points expérimentaux préalablement enregistrés. Naturellement, l'échelle en service doit être compatible avec les coordonnées des points.

. MEMORISATION

Le serveur mémoire apparaît :

	→ MEM 1	→ MEM 2	→ MEM 3	→ MEM 4
SORTIE	MEM 1 →	MEM 2 →	MEM 3 →	MEM 4 →

Il propose de stocker en mémoire centrale dans un registre adapté ( → MEM 1) les concentrations et les coefficients d'activité de toutes les espèces qui ont été déterminés lors du dernier calcul. Ceci permet d'en entamer un nouveau dans des conditions différentes tout en sauvegardant les résultats du précédent, que l'on peut rappeler en mémoire par la touche adéquate (MEM 1 → ).

. PRINT

Cette instruction provoque l'envoi sur l'imprimante des coordonnées des points de la dernière courbe tracée à l'écran.

. VERIFICATION

L'opérateur peut examiner ses données en appuyant sur la touche correspondante, ce qui fait apparaître le serveur de contrôle :

COMPLEXE	CONSTITU.	INIT.	INTERACT.	
SORTIE		ASSIST.		



Chaque groupe de données peut ainsi être sélectionné pour vérification ou modification. La touche ASSIST indique à l'écran les principaux noms de variables et de tableaux qui contiennent les données accessibles. L'opérateur peut ainsi effectuer ses modifications sans avoir recours au listing.

. ENREGIS.

C'est l'option qui permet d'enregistrer sur disquette, soit l'ensemble des données tel qu'il se trouve en mémoire, soit la courbe qui se trouve à l'écran.

. ECHELLE

Cette instruction permet à l'opérateur de redéfinir l'échelle du tracé. Toute l'image graphique est perdue après cette opération.

. CHOIX

Une nouvelle sélection de la quantité portée en abscisse ou en ordonnée peut-être obtenue par cette fonction. Il ne s'agit que d'une sélection car la courbe correspondante n'est pas tracée. C'est ce qui la différencie de la fonction exploitation.

. CALCUL

Cette fonction replace immédiatement l'exécution du programme en mode calcul, les données étant celles qui se trouvent en mémoire à cet instant. Tous les tableaux sont initialisés et les résultats du calcul précédent sont perdus sauf s'ils ont été mémorisés.

Le serveur principal disparaît et laisse place à l'unique touche STOP dont l'action replacera l'exécution en mode d'exploitation. L'ensemble de toutes les opérations qui viennent d'être décrites est schématisé en page 92.

#### 4. Listing

On trouvera en annexe II le listing complet du programme, revêtu de quelques commentaires qui en faciliteront le déchiffrement. Les instructions qui concernent le calcul proprement dit de la composition des phases, ne représentent qu'une petite partie du programme. Une part importante est effectivement réservée à la présentation des tracés et à la section exploitation qui permet de tirer parti de ses nombreuses potentialités dans les meilleures conditions de rapidité et d'efficacité.

Dans la même annexe figure une liste des principales variables déclarées dans le calcul ainsi que les grandeurs qu'elles représentent.

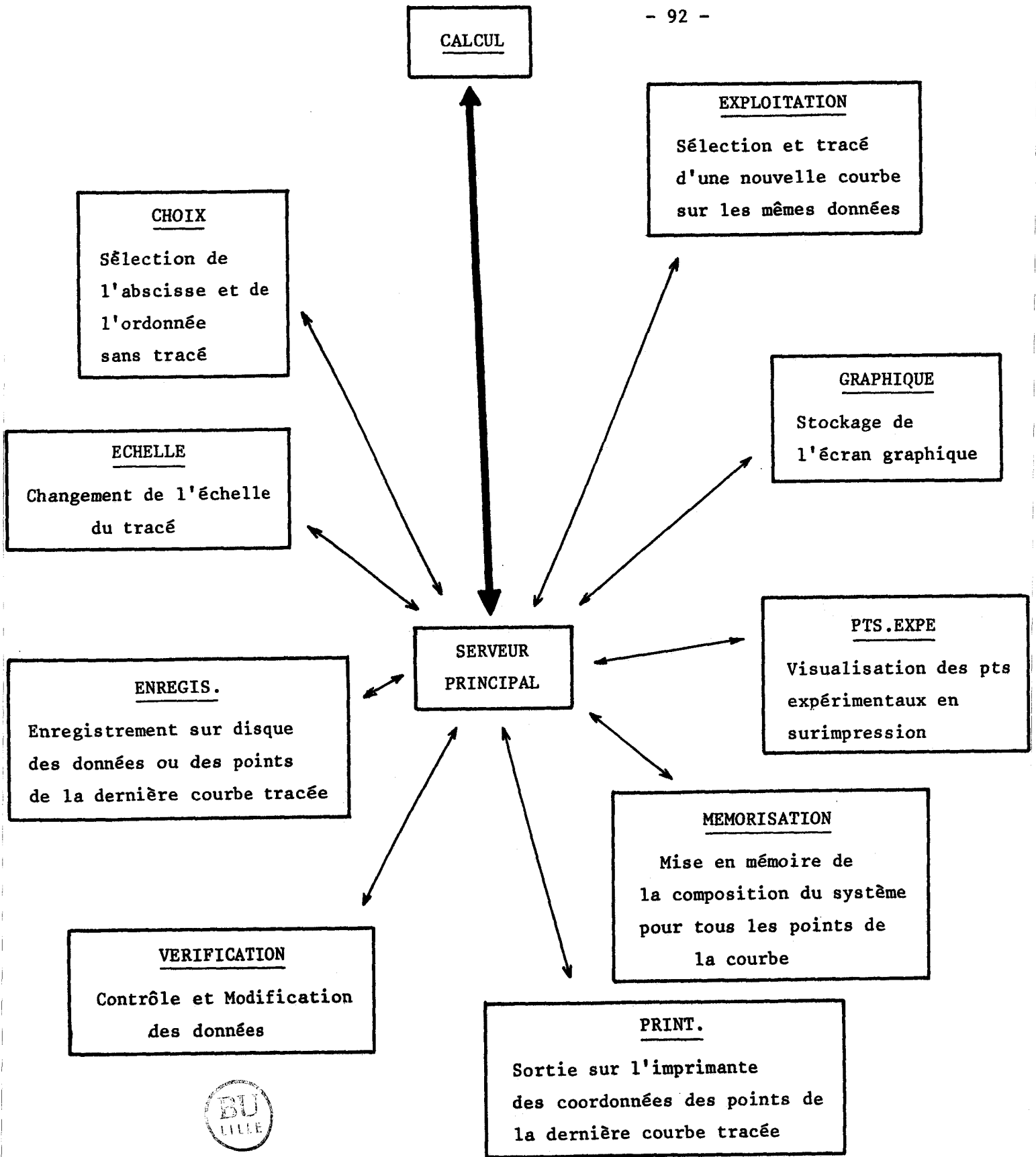


Schéma synoptique des opérations utilitaires du programme G.MODEX.

## B. LE LOGICIEL D'AFFINEMENT : AFFINEX

Nous avons décrit dans le chapitre II un logiciel d'affinement des constantes de stabilité thermodynamiques des chlorocomplexes du cobalt et des coefficients d'interaction. Le calcul s'appuyait exclusivement sur les valeurs expérimentales des courbes de répartition de ces complexes, présentées sous la forme des abondances relatives  $\alpha_i$ .

Notre objectif est de mettre au point un logiciel général d'affinement par moindres carrés, qui puisse fournir un jeu de paramètres optimal permettant de restituer au mieux les données expérimentales, mais dont la nouveauté sera de traiter une gamme plus étendue de variables d'affinement.

A l'heure actuelle, le logiciel le plus complet pour l'étude des extractions est le LETAGROP [2], [3]. Malheureusement, il est inopérant dans notre cas, cas basé sur un modèle purement chimique dans lequel les coefficients d'activité ne peuvent être pris en compte.

Le programme AFFINEX se limite à l'affinement des constantes de stabilité thermodynamiques et des coefficients d'interaction et offre le choix du ou des paramètres qui seront affinés. Pour permettre l'évaluation plus précise des paramètres déterminants, le programme offre la possibilité de travailler sur plusieurs jeux de points de même nature et correspondant à des conditions expérimentales très différentes. Ainsi, on peut affiner simultanément sur plusieurs isothermes de partage.

### I - PROCEDURE

#### 1. Rappel

Le critère d'affinement sera basé sur le principe des moindres carrés, détaillé par ailleurs (Ch. II, page 55). On peut simplement rappeler que le problème consiste à minimiser :

$$S = \sum_k (V_k^E - V_k(P_j))^2$$

pour un nombre surabondant de points expérimentaux.  $V_k$  est la variable d'affinement et pour un paramètre  $P_j$  donné, le minimum de  $S$  sera atteint pour  $\frac{\partial S}{\partial P_j} = 0$ .

Ceci conduit à la résolution du système d'équations suivant :

$$(III.6) \quad \sum_k \frac{\partial V_k}{\partial P_j} (V_k^E - V_k(P_j)) = \sum_k \sum_l \frac{\partial V_k}{\partial P_k} \frac{\partial V_k}{\partial P_l} \Delta P_l$$

### 2. Les variables d'affinement

Les variables d'affinement  $V_K$  admises par ce logiciel peuvent être :

1. une concentration ou une somme de concentrations (isothermes de partage, courbe de pHmétrie ...)
2. l'activité de l'eau
3. le coefficient osmotique
4. le coefficient d'activité moyen
5. le coefficient de partage d'un constituant donné, défini comme le rapport de sa concentration totale en phase organique sur sa concentration totale en phase aqueuse.

Le logarithme népérien ou décimal de chacune de ces quantités peut-être sélectionné, affecté ou non d'un coefficient multiplicatif quelconque.

### 3. Calcul des dérivées

La partie essentielle du programme d'affinement réside dans le calcul des dérivées qui interviennent dans le système d'équations (III.6). Nous avons opté pour la dérivation analytique, qui, généralement, favorise la convergence, mais en contre partie, nécessite une programmation plus conséquente.

Etant donné l'aspect rébarbatif de l'obtention de ces dérivées, nous nous bornerons ici à une description sommaire de la procédure du calcul.

Les deux types de paramètres affinables  $\text{Ln}\beta_T$  et B, exigent le calcul des deux dérivées :

$$\frac{\partial V_k}{\partial \text{Ln}\beta_T} \quad \text{et} \quad \frac{\partial V_k}{\partial B}$$

L'expression analytique de la variable  $V_k$  quelle que soit sa nature est toujours trop complexe pour que les dérivées puissent être obtenues immédiatement. En effet, chacune des concentrations libres des constituants et des constantes de stabilité  $\beta$  sont dépendantes des paramètres et possèdent leur propre dérivée.

A titre d'exemple, imaginons que la variable d'affinement  $V$  soit la concentration du complexe  $M_m \dots X_x H_h E_e$  et que l'on désire affiner le paramètre  $P$ . Cette concentration se présente sous la forme :

$$(III.7) \quad V = \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e$$

dont la dérivation par rapport au paramètre s'écrit :

$$(III.8) \quad \frac{\partial V}{\partial P} = \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial P} + m \frac{\partial \ln [M]}{\partial P} + \dots + x \frac{\partial \ln [X]}{\partial P} + h \frac{\partial \ln [H]}{\partial P} + e \frac{\partial \ln [E]}{\partial P} \right)$$

qui est une combinaison linéaire des dérivées partielles.

Plus généralement, on démontre que quelle que soit la variable  $V$ , sa dérivée par rapport au paramètre est toujours une combinaison linéaire des termes

$$(III.9) \quad \frac{\partial \ln [i]}{\partial P} \quad (1 \leq i \leq A) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \ln \beta_j}{\partial P} \quad (1 \leq j \leq C)$$

$i$  représentant un constituant et  $j$  un complexe.

C'est cette propriété fondamentale qui permet un traitement homogène du calcul. La particularité de la variable d'affinement n'intervient en définitive que dans un court sous-programme chargé de recombinaison ces termes de base.

L'obtention des éléments de base  $\partial \ln [i] / \partial P$  et  $\partial \ln \beta / \partial P$  occupe une part importante du calcul. Elle provient de la dérivation par rapport aux paramètres du système d'équations (III.10) composé :

- des  $A$  équations de conservation de chaque constituant

$$(III.10 a) \quad q_X = v[X] + v \sum x \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum \bar{x} \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e$$

- des  $C$  expressions du logarithme de la constante de formation thermodynamique de chacun des complexes :

$$(III.10 b) \quad \ln \beta_{jT} = \ln \beta_j + \ln \gamma_{M_m \dots X_x H_h E_e} - m \ln \gamma_M - \dots - x \ln \gamma_X - h \ln \gamma_H + \omega_j \ln a_W$$

Dans ce système,  $q_x$  et  $\beta_{jT}$  sont des données et de ce fait, leur dérivée par rapport à un quelconque paramètre est nulle. On admettra également que sont nulles toutes les dérivées d'un paramètre par rapport à un autre paramètre différent.

De par la remarque fondamentale évoquée plus haut, la dérivée de chacun des termes qui composent les équations du système (III.10) que ce soient des concentrations d'espèces, des logarithmes de coefficient d'activité ou d'activité de l'eau, se présente sous la forme d'une combinaison linéaire des éléments de base (III.9). Les coefficients de cette combinaison ont ceci de particulier, que leur expression est inchangée, quelle que soit le paramètre par rapport auquel s'effectue la dérivation.

Il faut cependant y ajouter un terme dérivé particulier qui dépend du paramètre. En conséquence, le nouveau système issu de la dérivation (III.10) est linéaire par rapport aux éléments de base et peut adopter une écriture matricielle :

$$(III.11) \quad - T_i(P) = M_{i,j} \otimes E_j(P)$$

dans laquelle  $T_i(P)$  représente le terme particulier dépendant du paramètre P issu de la dérivation de la ligne i du système (III.10).

$M_{i,j}$  la matrice des coefficients de la combinaison, carrée, non symétrique et de dimension A+C.

$E_j(P)$  le vecteur d'éléments de base composé comme suit :

$$\begin{aligned} 1 < j < A & \quad E_j(P) = \frac{\partial \text{Ln}[j]}{\partial P} \\ A < j < C+A & \quad E_j(P) = \frac{\partial \text{Ln}\beta_{j-A}}{\partial P} \end{aligned}$$

A chaque paramètre affiné P, le vecteur  $T_i(P)$  est calculé puis multiplié à la matrice inverse de M pour fournir les éléments de base relatifs à ce paramètre. La dérivée de la variable d'affinement elle-même est ensuite élaborée par un sous-programme spécialisé puis ce cycle de calcul est réitéré pour le paramètre suivant.

Tous les termes  $\frac{\partial V}{\partial P}$  relatifs au point de calcul sont disponibles pour l'accumulation selon l'expression (III.6). A la suite de cette opération, le cycle de calcul est repris dans sa totalité pour le point suivant.

La suite de la procédure ne présente pas de particularité et a déjà fait l'objet d'une description dans le chapitre II (page 57). Rappelons toutefois que lorsque l'accumulation est achevée, la matrice des dérivées B est inversée et conduit aux corrections à appliquer aux paramètres inconnus. Le calcul est réitéré jusqu'à atteindre un critère d'arrêt basé sur la comparaison de l'écart type expérimental  $EC_1 = \sqrt{\frac{S}{NE-NP}}$  avec l'écart type  $EC_2$  résultant du calcul matriciel.

Dans  $EC_2$  figure la somme S' (voir II.52) qui tend vers 0 lorsque la correction sur les paramètres devient négligeable.

L'organigramme qui suit schématise les différentes étapes qui interviennent.

## II - REMARQUES

### 1. Corrections des paramètres à affiner

Lorsqu'un problème est mal conditionné ou que le minimum de la somme S est peu marqué, il arrive que la convergence de l'affinement soit délicate. Ceci peut se manifester de différentes façons :

- Le calcul a tendance à osciller d'une solution à une autre ou bien à converger infiniment lentement. Ce cas est typique d'un minimum trop peu marqué ou d'une correction trop forte sur un paramètre très sensible.

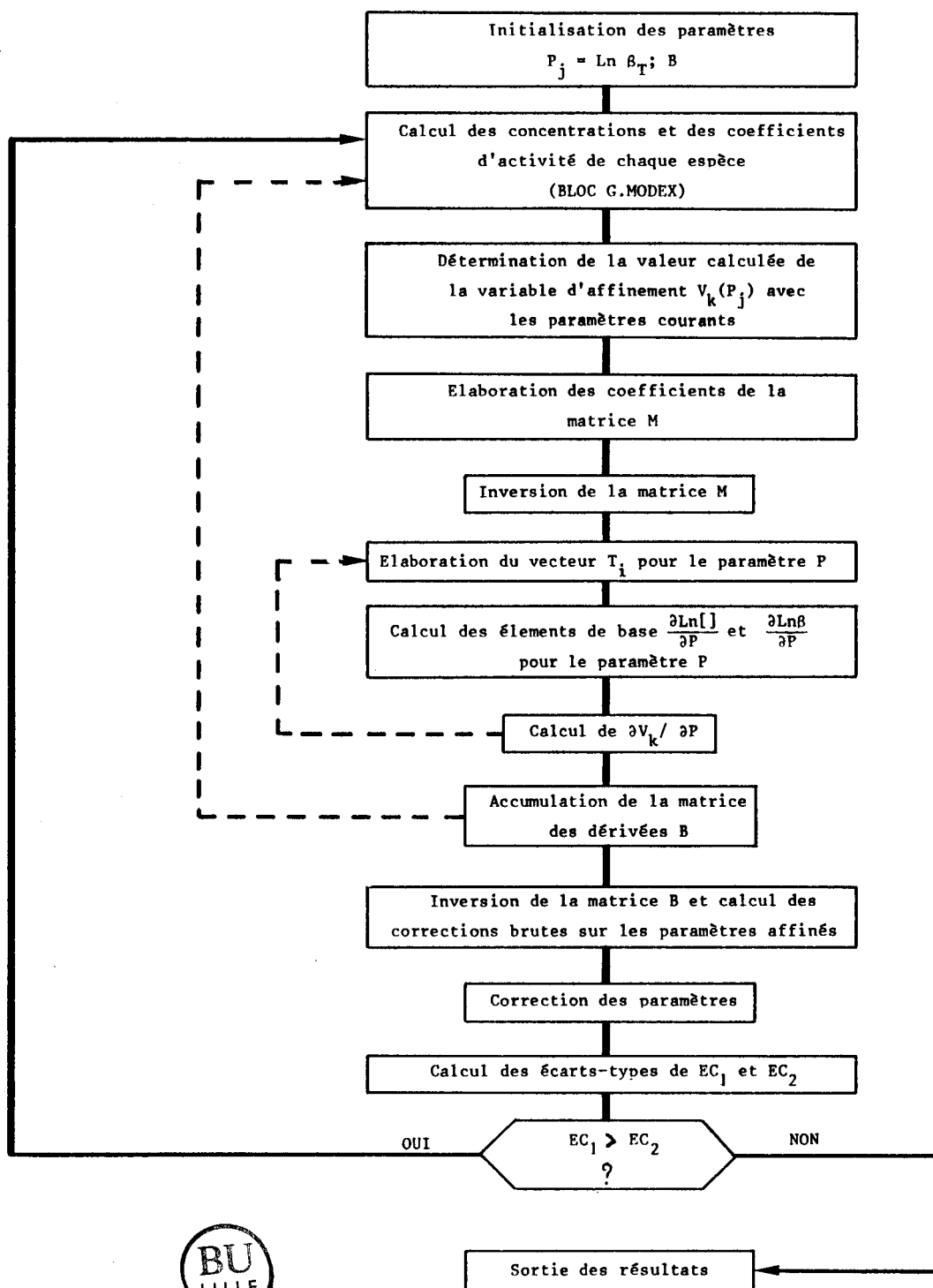
- Les valeurs de certains paramètres outrepassent les limites du calculateur ou n'ont plus de signification physique. Ce type de comportement est fréquent en début de calcul lorsque les valeurs des paramètres sont très éloignées de leurs valeurs finales provoquant ainsi des corrections très excessives.

Pour éviter cette anomalie qui est souvent irréversible, il est indispensable de limiter les corrections d'une manière appropriée à la nature du paramètre.

Pour les coefficients d'interaction, la correction sera simplement multipliée par un coefficient de sous-relaxation constant et modifiable en cours de calcul :

(III.12)

$$B = B^0 + \Delta B * Crlx \quad \text{avec} \quad Crlx \leq 1$$



Organigramme du programme AFFINEX



En ce qui concerne les logarithmes des constantes de stabilité, le mécanisme est globalement le même, à la différence près que les corrections sont limitées de façon proportionnelle à la plus forte des corrections brutes. La constante  $j$  est corrigée de la façon suivante :

$$(III.13) \quad \ln \beta_{j_T} = \ln \beta_{j_T}^{\circ} + \Delta_j^{\circ} * \frac{\Delta_{\max}}{\Delta^{\circ}_{\max}}$$

où  $\Delta_{\max}$  représente la correction maximale admise, fixée à 0,5 en début de calcul mais redéfinissable.

$\Delta^{\circ}_{\max}$  est la plus forte correction brute en valeur absolue enregistrée parmi toutes les constantes de stabilité affinées.

$\Delta_j^{\circ}$  est la correction brute sur la constante  $j$ .

Ce procédé permet d'éviter le déséquilibre du jeu de constantes au moment de la correction. Dans le cas où  $\Delta^{\circ}_{\max}$  est inférieur à  $\Delta_{\max}$ , ce qui correspond à des corrections faibles et à une convergence proche, la correction est appliquée intégralement, en affectant  $\Delta^{\circ}_{\max}$  à  $\Delta_{\max}$ .

En outre, une variable de contrôle, modifiable en cours de calcul supprime le mode de sous relaxation et autorise l'application de la correction brute dans son entièreté quelle que soit sa grandeur.

Néanmoins, il faut remarquer que cette procédure est assez aveugle car elle ne présage en rien de l'évolution de  $S$ . Dans les sous-relaxations mathématiques habituelles, il est en effet indispensable de retoucher les coefficients de relaxation - ici  $Crlx$  et  $\Delta_{\max}/\Delta^{\circ}_{\max}$  - jusqu'à observer une diminution de  $S$ . Nous n'avons pas adopté la procédure complète simplement pour éviter d'augmenter considérablement le temps de calcul.

## 2. Erreur sur les paramètres

La théorie des moindres carrés indique que l'écart type moyen sur le paramètre  $i$  est donné par l'expression :

$$(III.14) \quad EC_i * \sqrt{\text{Cov}(i,i)}$$

où  $\text{Cov}(i,i)$  est le  $i$  ème terme de la diagonale principale de la matrice de covariance  $B^{-1}$ .



On admet communément que l'erreur sur ce paramètre est égale à trois fois cette quantité, soit

$$(III.15) \quad E(i) = 3 * EC_1 * \sqrt{Cov(i,i)}$$

### 3. Rejet de points

Le programme AFFINEX offre la possibilité de rejeter automatiquement un point jugé trop éloigné de son homologue calculé.

La mesure de l'éloignement, c'est à dire la quantité  $|V_K^E - V_K(P_j)|$  est donnée par un multiple de l'écart type du tour précédent. Bien entendu, au premier cycle, aucun point n'est rejeté et l'écart type qui en résulte est représentatif de la dispersion.

Le rejet d'un point contribue à la modification des calculs ultérieurs. Afin d'éviter un rejet définitif malencontreux qui pourrait entraîner l'affinement vers une divergence, les points sont remis en jeu à chaque cycle et à nouveau confrontés à l'écart type du tour précédent.

Un point qui serait systématiquement rejeté au-delà d'un seuil de  $3 * EC_1$  doit vraisemblablement recouvrir une erreur d'origine expérimentale qui n'apparaît pas dans les autres points de la courbe.

Un seuil de rejet de  $1000 * EC_1$  évite toute élimination.

### 4. Traitement des réactions d'oxydo-réduction

Le constituant électron est un intermédiaire de calcul qui permet de rendre compte du potentiel de la solution. Mais n'étant pas une espèce réelle son coefficient d'activité est forcé à l'unité, ainsi que toutes les dérivées qui le concernent.

Dans ce programme, le potentiel peut-être choisi comme variable d'affinement en sélectionnant le logarithme de la "concentration" de l'électron, affecté, à 25°C, du coefficient multiplicatif - 0,059 (pente de Nernst)

### 5. Changement de configuration

A la façon du G.MODEX, ce logiciel peut être configuré en "modèle chimique" par la simple mise à 1 de la variable de contrôle Enab 9. Tous les calculs relatifs aux termes d'activité sont évités. Cette option élargit l'application de ce programme à toutes les expérimentations menées en solution diluées à force ionique constante.

### III - MISE EN OEUVRE DU PROGRAMME

Ce logiciel a été écrit pour le calculateur HP 9816, en langage Basic spécifique à Hewlett Packard. Il peut être aisément transcrit sur tout micro ordinateur de capacité mémoire suffisante. Il est à noter cependant qu'une vitesse d'exécution trop faible ne convient pas à la quantité de calculs mise en jeu dans un cycle d'affinement. Un calcul qui dure deux heures sur HP 9816 pourrait prendre plusieurs journées sur un TRS-80.

Les possibilités du langage conversationnel et des touches de fonction à définir sont là encore largement utilisées.

#### 1. Fichier de points expérimentaux

Si le G.MODEX charge dans ses données les consignes d'incrémentation des quantités totales introduites, le programme d'affinement doit prendre en compte les conditions opératoires propres à chaque point expérimental, c'est-à-dire le nombre total de moles de chaque constituant.

Cette exigence nécessite un programme spécial pour construire le fichier de points expérimentaux, qui ne se résume pas comme dans la simulation à une simple suite de coordonnées X,Y. Ce fichier devra indiquer pour chaque courbe :

- la nature de la mesure expérimentale choisie parmi la liste des variables d'affinement admises par le programme.
- la masse d'eau et le volume de phase organique et pour chacun des points expérimentaux :
  - son abscisse et son ordonnée
  - le nombre de mole total de chaque constituant.

#### 2. Fichier de paramètres

Le fichier de paramètres nécessaire à l'affinement est identique à celui qui est utilisé par le programme G.MODEX. Rappelons pour mémoire qu'il contient les charges des constituants, la liste des espèces complexes, avec leur stabilité, leur charge et leur déshydratation, et le tableau d'interaction.

#### 3. Mise en route

Après avoir indiqué le nom du fichier de paramètres, l'opérateur désigne sa variable d'affinement au moyen d'un indice de sélection :

- 1 - pour une somme de concentrations
- 4 - pour l'activité de l'eau
- 5 - pour le coefficient osmotique
- 6 - pour le coefficient d'activité moyen
- 7 - pour le coefficient de partage

Il sélectionne ensuite la grandeur qu'il désire porter en abscisse, parmi les possibilités suivantes :

- 1 - une somme de concentrations
- 2 - un nombre total de moles d'un constituant donné
- 3 - la force ionique
- 4 - l'abscisse des points expérimentaux

Dans les trois premiers cas, il s'agit de quantités calculées à l'issue de la convergence. L'affinement étant fondé sur la minimisation de

$$\sum_k (Y_{\text{calc}} - Y_{\text{exp}})^2$$

les quantités portées en abscisse ne participent aucunement au calcul bien qu'elles soient soumises elles aussi à des erreurs expérimentales, et de ce fait susceptibles d'être affinées. Cette opération nécessiterait un calcul de la dérivée  $\frac{\partial Y}{\partial X}$  qui n'est pas prévu dans cette version du programme.

Bien entendu, il est indispensable qu'il y ait une cohérence parfaite entre la sélection de l'abscisse ou de l'ordonnée avec la nature des coordonnées des points expérimentaux enregistrés préalablement sur fichier.

Faute de cela, une discordance entre les valeurs observées et les valeurs calculées est inévitable. Pour s'en prémunir un contrôle des indices de sélection est prévu, et donne lieu à un message d'erreur en cas d'incompatibilité.

Il faut également indiquer le nombre de courbes à traiter simultanément. Rappelons que la courbe désigne un ensemble de points dont les conditions expérimentales sont proches et qui sont enregistrées sur un même fichier. Elle apparaît au niveau du calcul comme un classement tout à fait artificiel dont on pourrait se dispenser s'il ne fournissait un moyen de sélection simple et rapide des données expérimentales.

En vue d'un contrôle, les points sont visualisés sur l'écran suivant une échelle précisée par l'opérateur.

Celui-ci dispose alors d'un délai pour modifier ses données, à la suite duquel il indique la clé d'affinement et le seuil de rejet. La clé d'affinement

est une suite de 0 et de 1 qui se réfère à un classement implicite des paramètres. Les C premiers chiffres correspondent aux C constantes de stabilité tandis que les suivants concernent les coefficients d'interaction. La valeur 0 indique que le paramètre correspondant sera considéré comme une constante, et la valeur 1, qu'il sera affiné.

A la suite de ces dernières données, toutes les informations qui définissent le problème sont imprimées et l'ordinateur entame la procédure de calcul.

#### 4. Cycles d'affinement

L'écran et l'imprimante indiquent à chaque cycle d'affinement les valeurs des deux écarts type  $EC_1$  et  $EC_2$  dont l'évolution donne une idée de l'avancement du calcul. Elles sont accompagnées de la valeur des paramètres affinés et de leur erreur.

Lorsque la convergence est atteinte, ( $EC_1 \# EC_2$ ), la courbe calculée et les points expérimentaux apparaissent à l'écran. L'écart type final donne une mesure de leur ajustement.

Il arrive fréquemment que la convergence n'ait pas lieu ou qu'elle s'annonce difficile. L'opérateur peut interrompre l'affinement en utilisant la touche correspondant au mot clé <RESULTATS>. Le calculateur visualise à l'écran l'ajustement des valeurs observées à l'instant où le calcul a été interrompu.

Il est encore possible d'annuler la variable de contrôle *Enab 10*, ce qui aura pour effet d'interrompre automatiquement l'affinement au delà d'un certain nombre de cycles. Le nombre de cycles maximum dépend du nombre de paramètres à affiner ainsi que de l'écart entre  $EC_1$  et  $EC_2$ . La variable *Enab 10* est initialisée à 1, interdisant toute limitation automatique du nombre de cycles.

Lorsque l'affinement est terminé, soit par convergence, soit par interruption volontaire, un serveur apparaît dans la partie inférieure de l'écran et présente les mots clé suivants :

AFFINEMENT	ASSISTANCE	COURBES	ENREGIS.	VERIFICATION
ENAB				

dans lequel:

. AFFINEMENT, doit être utilisé pour reprendre un affinement avec le même jeu de données et de points expérimentaux, mais en changeant les paramètres affinés.

. COURBES, offre la possibilité de modifier le jeu de points expérimentaux.

. ENAB, permet de connaître l'état des variables de contrôle

Nous renvoyons à la description du serveur principal du G.MODEX pour les autres mots clé.

L'annexe II $\ddagger$  renferme un listing complet et annoté de ce programme ainsi qu'une liste des principales variables qui y sont utilisées. Les instructions occupent 36 700 octets.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. TENG, L. YI-GUI, Z. LIANG-PING, Hydrometallurgy (1982), 8, 261
- [2] D.M. LIEM, "The use of LETAGROP Computer program for the analysis of solvent extraction data", Congrès ISEC (1980) 5, 142
- [3] L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand.(1962) 10, 159.

## CHAPITRE IV

EXTRACTION DU COBALT, DU CUIVRE  
ET DU MANGANESE EN MILIEU CHLORURE  
CONCENTRE, PAR LA TIOA.



Les logiciels généraux G.MODEX et AFFINEX, basés sur un modèle thermodynamique, qui viennent d'être décrits dans le chapitre précédent vont être confrontés aux données expérimentales liées à l'extraction liquide-liquide du cobalt, du cuivre et du manganèse, en milieu chlorure.

Le traitement industriel des solutions de chlorure de nickel conduit à une valorisation du cobalt présent et à une élimination conjointe du cuivre et du manganèse que l'on peut considérer comme des impuretés. Le système extractant utilisé est composé du chlorhydrate de tri-iso-octylamine ( $(iC_8H_{17})_3NHCl$ ) (abréviation TIOA), dilué dans un hydrocarbure industriel (Solvesso 150), en présence d'un tiers-solvant, dont nous tairons le nom et la teneur pour des raisons de confidentialité.

Il est important de noter que nous nous sommes volontairement placés dans des conditions industrielles en utilisant un chlorhydrate d'amine non purifié afin que nos prévisions puissent être directement applicables.

Nous nous intéresserons donc successivement : au rôle de l'eau dans les équilibres, à l'extraction du cobalt de milieux  $LiCl$  et  $NiCl_2$ , puis à celle du cuivre et du manganèse.

Evidemment le but recherché est d'établir un modèle fiable et ne comportant que les paramètres significatifs (constantes de stabilité, coefficients d'interaction). En effet, en vue du calcul des unités d'extraction, il est préférable de ne pas sophistiquer inutilement les modèles.

## I - EXTRACTION PAR LES AMINES

Plusieurs raisons justifient le développement rapide et l'intérêt que l'on porte actuellement aux extractions mettant en oeuvre les amines aliphatiques à longue chaîne. Le comportement des chlorhydrates d'amine est assez proche de celui des résines échangeuses d'anions, ce qui laisse présager d'une réactivité équivalente quant à la séparation de plusieurs métaux suivant la teneur en ligand [6]. Ainsi, ces composés présentent d'excellentes performances pour la récupération des éléments fissibles contenus dans les matériaux radioactifs usagés. A ce titre, les opérations d'extraction mettant en oeuvre la tri-iso-octylamine sont exploitées de longue date par les radiochimistes en vue de la séparation d'éléments transuraniens.

Les séparations, par la TIOA, du tantale et du niobium, du zinc et du nickel, de l'argent, du cadmium et du rhodium ont été également mises en oeuvre [1].

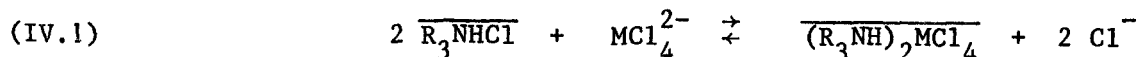
Le pouvoir extractant des amines varie avec leur degré de substitution. SATO [2] relève une meilleure efficacité des amines tertiaires par rapport aux amines secondaires et primaires. Si de nombreuses études ont montré que d'une façon générale, les performances à l'extraction augmentent avec le poids moléculaire de l'amine [3], en revanche les effets de la stéréochimie semblent encore contradictoires. Ainsi SATO et BROOKS [4] aboutissent à des conclusions opposées, mais ce dernier mentionne toutefois que les différences d'efficacité entre la TIOA et son homologue linéaire, la tri-n-octylamine, ne sont sensibles qu'au delà d'une concentration de  $0,5 \text{ mole l}^{-1}$ .

Une bonne part du champ d'application des sels d'amine concerne l'extraction des métaux sous forme de chlorocomplexes. SEELEY et CROUSE [5] ont publié une étude sur l'évolution du coefficient de partage de 63 métaux en fonction de la teneur initiale en chlorure, et portant sur des chlorhydrates d'amines primaires à quaternaires : elle confirme les remarques de SATO et démontre que la plupart des métaux sont sujets à une extraction, dans une proportion qui varie avec le niveau chlorure ambiant.

L'extraction du cobalt par des trialkyl-amines a fait l'objet de nombreuses études pour des systèmes extractants très divers. Citons notamment les travaux de GOOD et HOLLAND [7] sur le système  $\text{CoCl}_2\text{-LiCl-R}_3\text{NHCl}$ , ceux de SATO sur  $\text{CoCl}_2\text{-HCl-TOA}$  [2] et  $\text{CuCl}_2\text{-HCl-TOA}$  [8], ainsi que le rapport de BROOKS et ROSENBAUM sur le système  $\text{CoCl}_2 - \text{NiCl}_2 - \text{R}_3\text{NHCl}$ .

Les mécanismes avancés pour l'extraction d'un métal  $M^{2+}$  par un chlorhydrate d'amine  $R_3NHCl$  invoquent l'association d'un chlorocomplexe anionique avec l'amine. Ainsi, l'augmentation de l'extractibilité avec le niveau chlorure peut s'expliquer par la formation en phase aqueuse d'une espèce  $MCl_4^{2-}$  qui se substitue au  $Cl^-$  du chlorhydrate d'amine pour former l'espèce extraite.

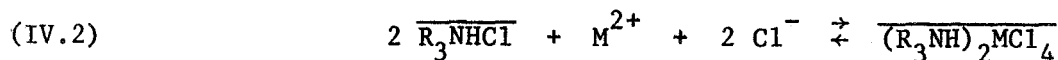
L'équation habituellement proposée pour traduire cet échange d'anions revêt la forme suivante [7], [9] :



Cependant, certains auteurs la présentent de la façon suivante [2] , [8]



ou encore



A notre connaissance, aucune expérimentation n'a permis de mettre clairement en évidence la forme du chlorocomplexe impliquée dans cet équilibre [34] . En revanche, dans le cas du cobalt et du cuivre, les études des spectres d'absorption des phases organiques chargées [10] , montrent une correspondance parfaite avec le spectre caractéristique du complexe tétracoordiné  $MCl_4^{2-}$  en phase aqueuse [10] , [11] , ce qui ne laisse aucun doute sur la composition en cobalt et en chlorure du complexe extrait.

Lindenbaum et Boyd indiquent que le même spectre est obtenu pour une phase organique résultant du contact avec une phase aqueuse qui contient le métal presque exclusivement sous sa forme hexacoordinée ( $Co(H_2O)_6^{2+}$  ou  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ). Cette information plaide en faveur de l'écriture (IV.2) de la réaction de formation du complexe puisque l'existence de l'espèce  $CoCl_4^{2-}$  n'est pas indispensable pour entraîner l'extraction du cobalt. Elle est corroborée par l'examen des courbes de répartition des chlorocomplexes du cobalt présentées au chapitre II page 66 et qui indiquent que la zone de prédominance de l'espèce  $CoCl_4^{2-}$  se situe à des concentrations en  $Cl^-$  bien supérieures à celles qui donnent lieu à une extraction du métal.

Cependant, lors des études quantitatives par spectroscopie U.V. visible concernant la phase organique, l'existence d'espèces octaédriques n'a jamais été prouvée, leurs bandes d'absorption pouvant être totalement masquées par l'absorption très intense des espèces extraites impliquant  $\text{MCl}_4^{2-}$ .

Les avis sont très partagés quant aux chlorocomplexes du nickel. HERBER et IRWINE [35] ont avancé l'hypothèse de  $\text{NiCl}^+$  et GILL et NYHOLM [12] indiquent que si la présence d'ions  $\text{NiCl}_4^{2-}$  en solution aqueuse a été suggérée par plusieurs auteurs, elle n'a cependant jamais été prouvée. Quoiqu'il en soit, le chlorure de tri-iso-octylamine n'extrait le nickel que dans des proportions tout à fait négligeables et pour des taux de chlorure très élevés, ainsi que le montre la figure 4.1. C'est sur cette propriété fondamentale que repose le principe de la purification des solutions concentrées de chlorure de nickel.

Notons au passage que si les amines quaternaires présentent vis à vis du cobalt, du manganèse et du cuivre une meilleure efficacité d'extraction que la TIOA, elles ne sont pas suffisamment sélectives par rapport au nickel pour présenter un intérêt quelconque dans le procédé.

## II - AFFINEMENT DES COEFFICIENTS D'INTERACTION.

La première étape dans l'établissement d'un modèle concerne les coefficients d'activité des espèces. L'équation qui a été retenue pour leur représentation fait alors intervenir un certain nombre de paramètres d'interaction notés B. Bien que ces paramètres aient été calculés et tabulés par Bromley [13] pour les solutions d'électrolytes les plus courantes, et jusqu'à une force ionique de 6, nous nous sommes placés dans la situation où ces valeurs seraient à déterminer. Pour y accéder nous pouvons alors utiliser le programme AFFINEX qui est également conçu pour retrouver les valeurs des coefficients d'interaction à partir des données expérimentales adéquates. Il sera ainsi possible d'explorer des domaines plus importants de force ionique.

Les relevés de STOKES et ROBINSON [14] concernant les coefficients osmotiques des solutions d'électrolytes, sont tout indiqués pour cette application. Nous envisagerons ainsi les interactions impliquées dans les solutions de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ .

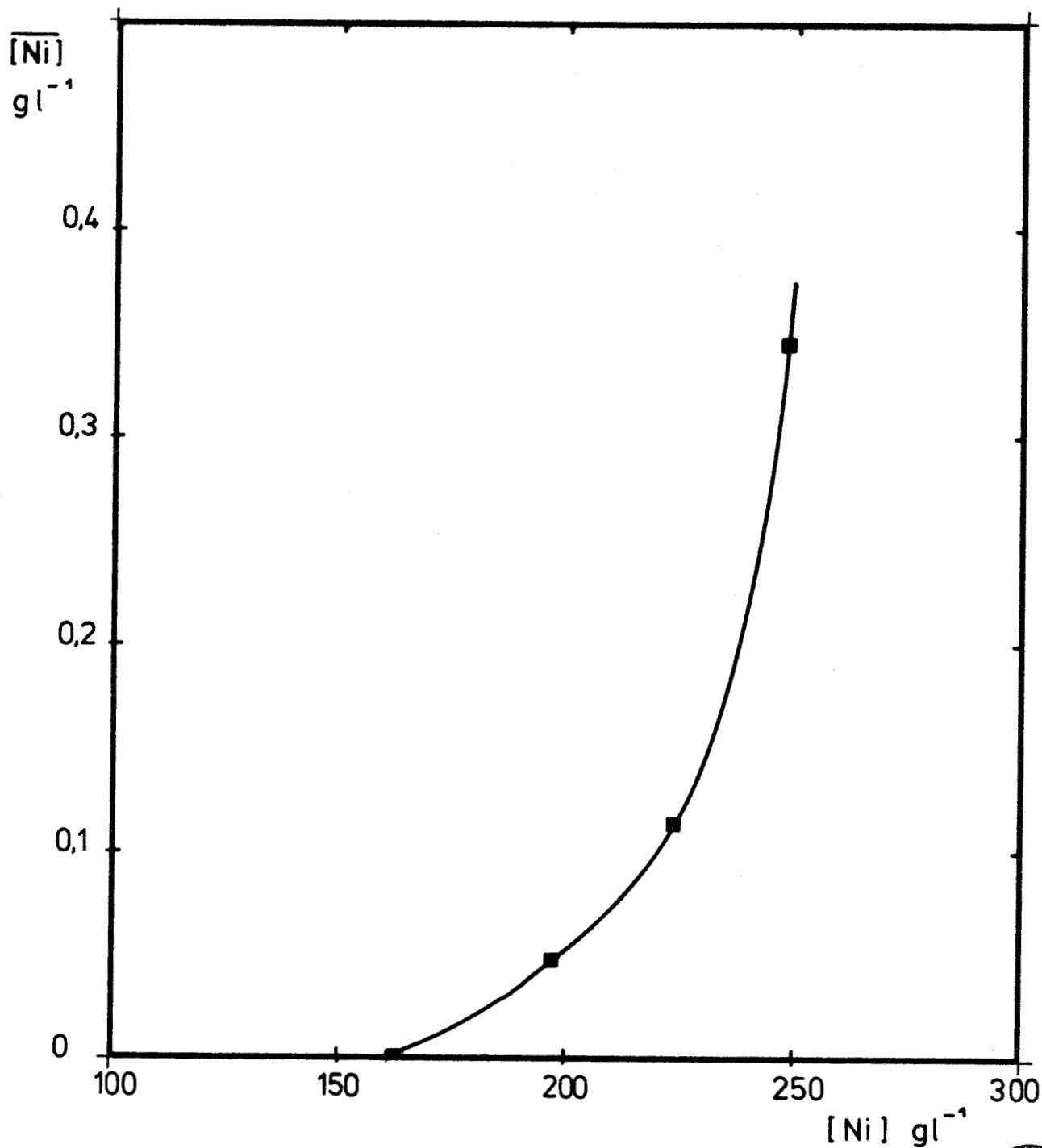


Figure 4.1. Extraction du nickel d'une solution de chlorure de nickel par la TIOA ( 0,55 M ) dans le xylène. [ 4 ]



### 1. Solutions de chlorure de nickel

A partir du coefficient osmotique  $\phi$  des solutions de chlorure de nickel, répertoriées jusqu'à une molalité de  $5 \text{ mol kg}^{-1}$ , on peut recalculer l'activité de l'eau par la relation :

$$\ln a_w = -3 \phi \frac{m}{55,55}$$

En prenant  $a_w$  comme variable d'affinement et en supposant l'existence des deux seules espèces  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ , l'ajustement du coefficient d'interaction qui s'y rapporte a conduit à la valeur

$$B_{\text{Ni}}^{\text{Cl}} (\text{aff}) = 0,0986 \pm 0,0028$$

qui est à rapprocher de celle tabulée par Bromley

$$B_{\text{Ni}}^{\text{Cl}} (\text{Bromley}) = 0,1039 \pm 0,007$$

Pour chacun de ces coefficients, nous avons recalculé l'activité de l'eau dans la solution avec l'aide du logiciel de simulation G.MODEX . Les courbes obtenues sont représentées en figure 4.2.

Plusieurs remarques découlent de ces résultats.

. La valeur de B obtenue par affinement est proche de celle des tables et l'on constate le recoupement des domaines d'erreurs. Ceci constitue un test de bon fonctionnement du programme d'affinement.

. L'écart entre les deux valeurs peut s'expliquer par le fait que l'on outrepassa la limite de validité du modèle, qui rappelons-le correspond à une force ionique de 6. Au delà de cette valeur, Bromley a préconisé d'introduire dans son modèle des coefficients d'interaction d'ordre supérieur (en  $\text{Cl}^2$ ). Jusqu'à ce stade, et même un peu au-delà, la valeur  $B = 0,1039$  permet de retrouver correctement l'évolution de l'activité de l'eau. Il y a ensuite à partir de  $[\text{NiCl}_2] = 4 \text{ m}$  ( $I = 12$ ) un infléchissement par rapport aux valeurs expérimentales.

En revanche, l'affinement s'efforce de retrouver une courbe moyenne sur tout le domaine de concentration, ce qui explique une valeur légèrement différente du coefficient d'interaction.

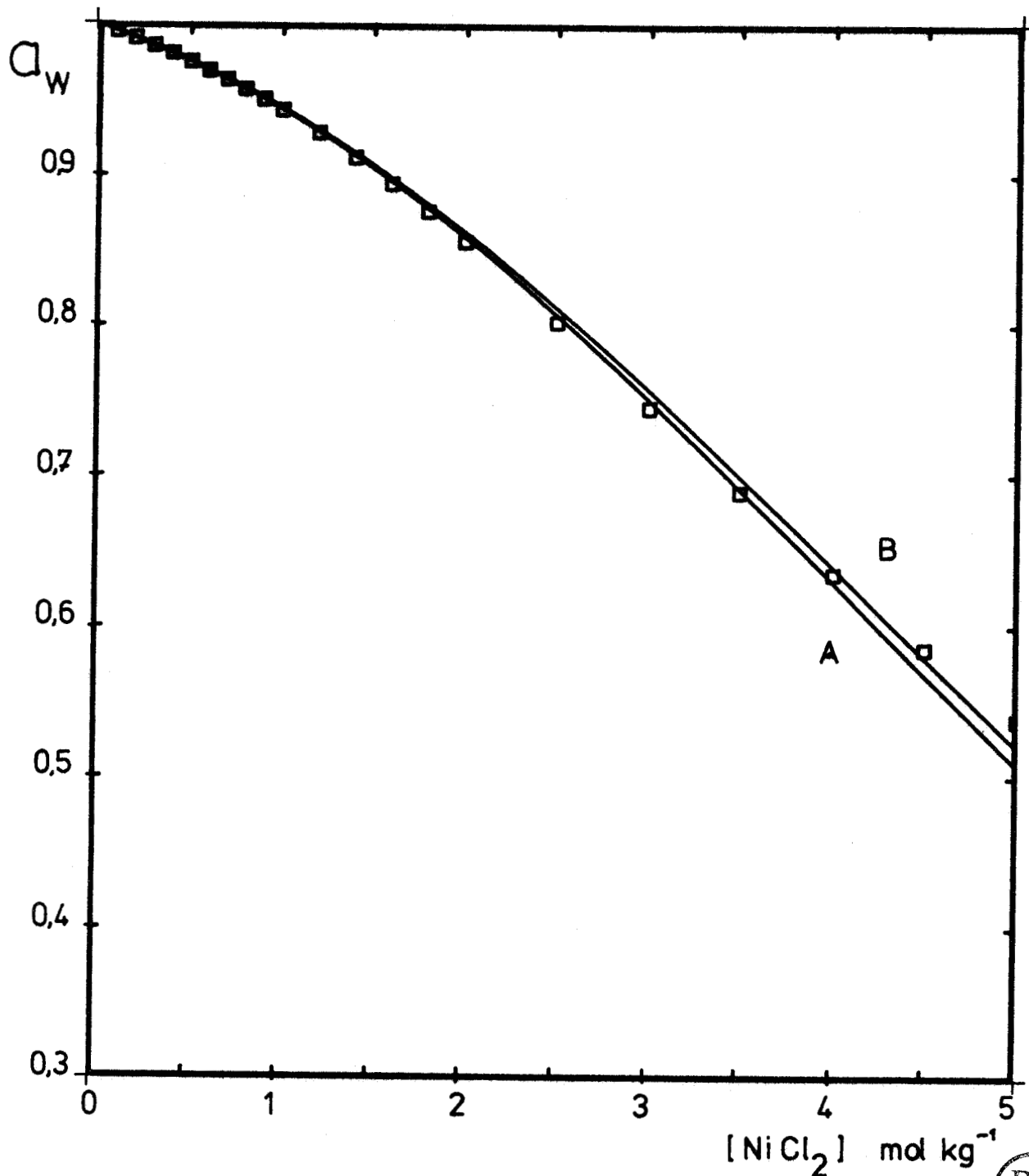


Figure 4.2. Evolution de l'activité de l'eau d'une solution de chlorure de nickel en fonction de sa concentration.

□ : Valeurs issues des tables [14]

— : Courbes calculées

A avec  $B_{Ni}^{Cl} = 0,1039$  ( tables de Bromley )

B avec  $B_{Ni}^{Cl} = 0,0986$  ( affiné )

. Des résultats identiques sont obtenus en utilisant le coefficient osmotique comme variable d'affinement, ce qui est pour le moins normal.

### 2. Solutions de chlorure de lithium

Par une démarche similaire, l'affinement du coefficient d'interaction relatif aux deux seules espèces introduites dans le modèle,  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , a conduit à la valeur :

$$B_{\text{Li}}^{\text{Cl}} = 0,1377 \pm 0,0012$$

tandis que les tables de Bromley indiquent :

$$B_{\text{Li}}^{\text{Cl}} = 0,1283 \pm 0,009$$

Là encore, il y a recouvrement des domaines d'erreurs et dans les deux cas, une bonne correspondance avec les valeurs expérimentales (figure 4.3).

### 3. Solutions de chlorure de cobalt

Par rapport aux deux électrolytes précédents, les solutions de  $\text{CoCl}_2$  se caractérisent par l'existence certaine de chlorocomplexes. Il ne s'agit donc plus de restreindre le modèle aux deux seules espèces  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  mais de tenir compte également des quatre formes  $\text{CoCl}_j^{(2-j)}$  ( $1 < j < 4$ ) dont les stabilités ont été déterminées au chapitre II (tableau 2.A page 71).

La répartition des espèces en présence, en fonction de la molalité en  $\text{CoCl}_2$ , est représentée par la figure 4.4. Elle montre clairement que le complexe  $\text{CoCl}_4^{2-}$  peut-être prédominant dans le domaine de molalité de  $\text{CoCl}_2$  où ont été déterminés les coefficients osmotiques tabulés par Robinson et Stokes.

Divers affinements du coefficient d'interaction  $B_{\text{Co}}^{\text{Cl}}$  ont été menés à partir des valeurs de l'activité de l'eau déduites des coefficients osmotiques en question. Il en ressort les constatations suivantes :



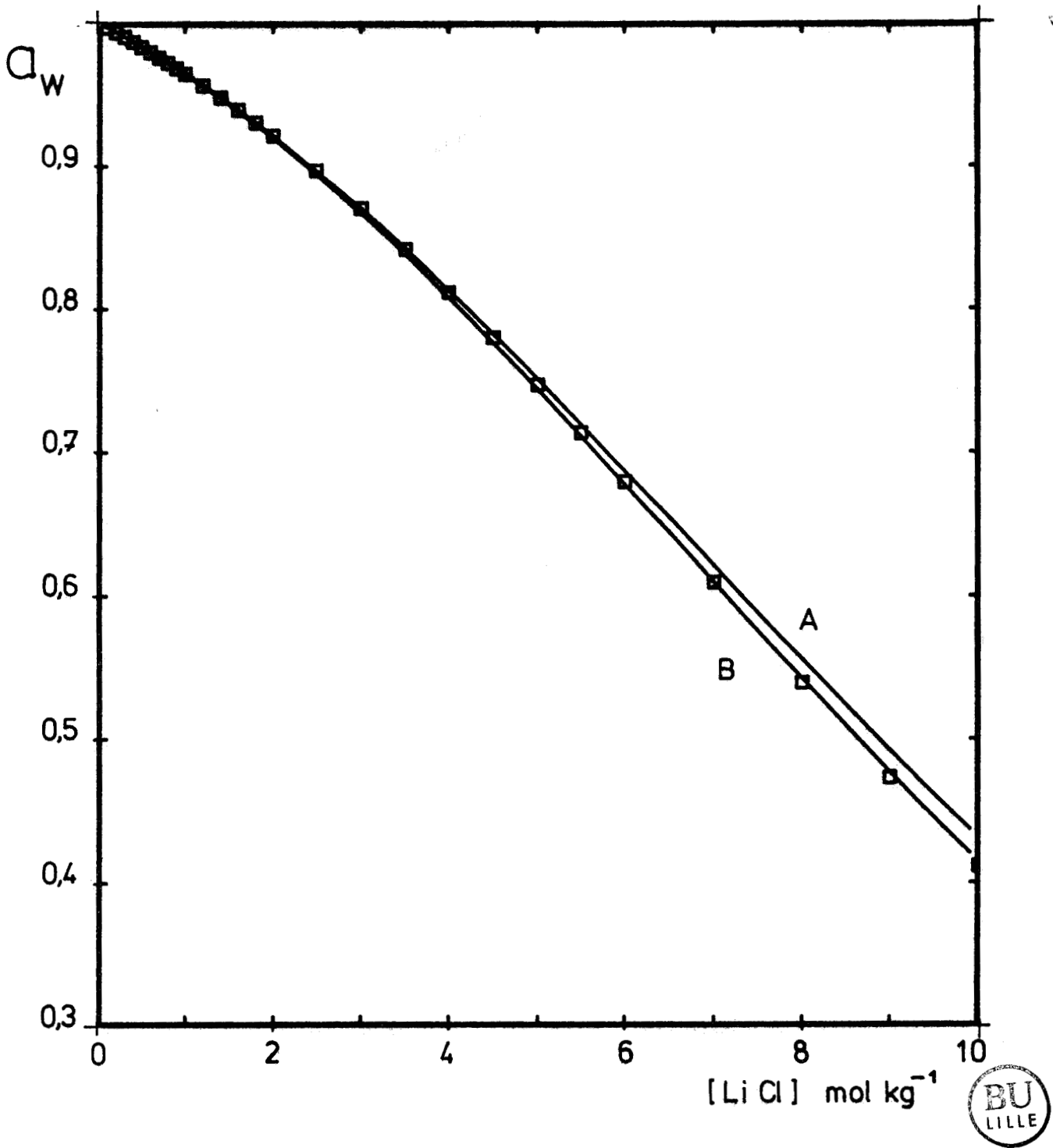


Figure 4.3. Evolution de l'activité de l'eau d'une solution de chlorure de lithium en fonction de sa concentration.

□ : Valeurs issues des tables [14]

— : Courbes calculées

A avec  $B_{Li}^{Cl} = 0,1283$  ( tables de Bromley [13] )

B avec  $B_{Li}^{Cl} = 0,1377$  ( affiné )

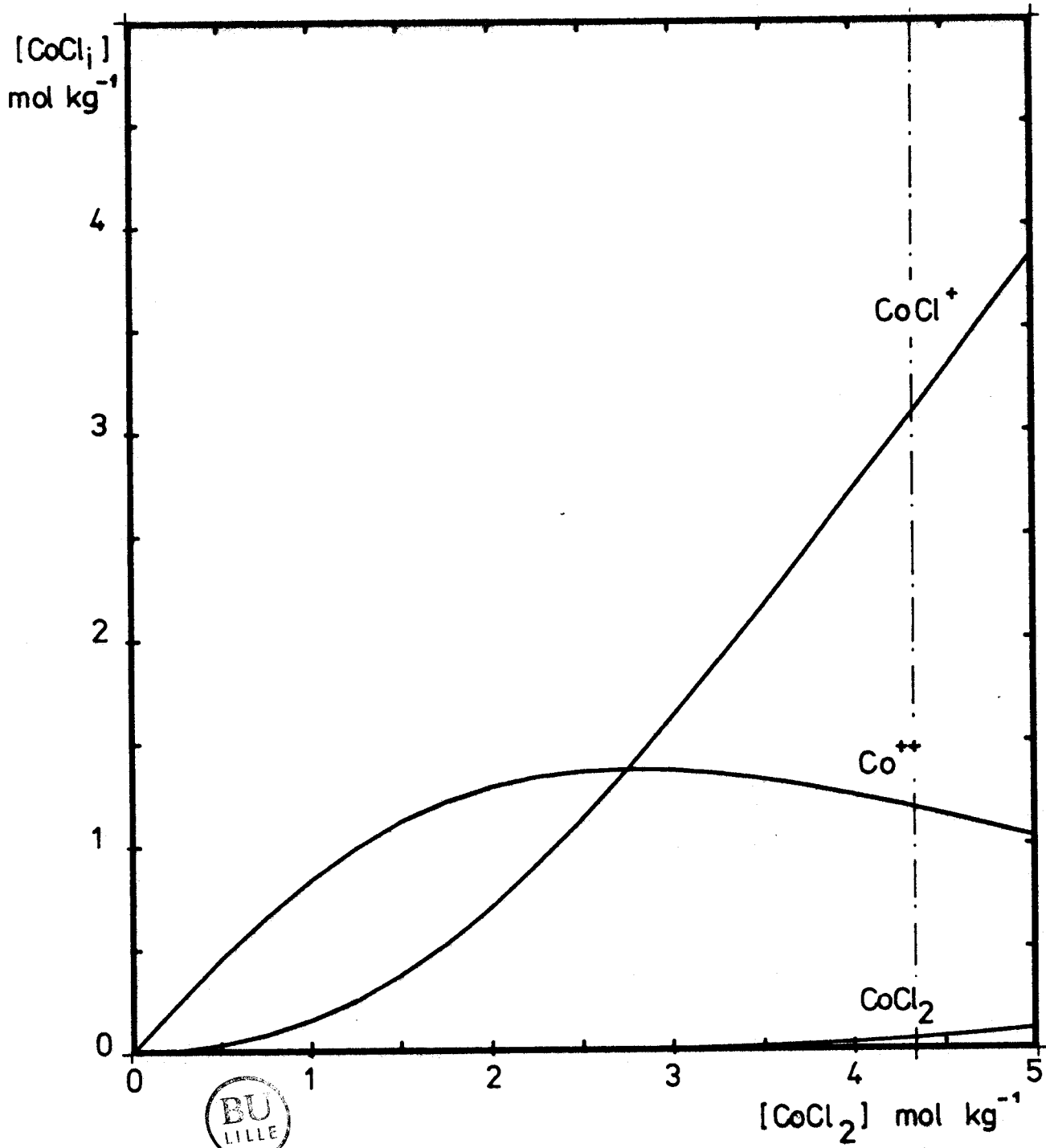


Figure 4.4. Courbes de répartition des chlorocomplexes du cobalt en fonction de la concentration de la solution en  $CoCl_2$ . Les courbes correspondant aux espèces  $CoCl_3^-$  et  $CoCl_4^{2-}$  sont confondues avec l'axe des abscisses.  
- - - - : limite de solubilité de  $CoCl_2$  ( 4,33 m )

a. Lorsque les chlorocomplexes du cobalt sont pris en compte, au moyen des constantes thermodynamiques du tableau ci-dessous :

(IV.4)

Co <sup>2+</sup> 6 H <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	ESPECES	Log β <sub>T</sub>
1	1	1	CoCl <sup>+</sup> .5 H <sub>2</sub> O	-0,34
1	2	4	CoCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	-3,24
1	3	5	CoCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> .H <sub>2</sub> O	-6,07
1	4	6	CoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-8,64

l'évolution de l'activité de l'eau ne peut être correctement restituée. En effet, l'affinement conduit à  $B_{Co}^{Cl} = 0,44 \pm 0,12$  et il y correspond la courbe B de la figure 4.5 qui est loin d'être satisfaisante. On n'obtient pas de meilleur résultat en adoptant la valeur de Bromley  $B_{Co}^{Cl} = 0,1016$ , (fig.4.5.C) sauf à faible concentration, où le complexe CoCl<sup>+</sup> n'est pas encore apparu.

b. En revanche, en négligeant la présence des complexes, c'est-à-dire en utilisant un modèle uniquement constitué de Co<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>, l'affinement a permis d'obtenir un ajustement bien meilleur (figure 4.5.A) caractérisé par un paramètre d'interaction de 0,1.

$$B_{Co}^{Cl} = 0,100 \pm 0,0012$$

contre  $B_{Co}^{Cl} = 0,1016 \pm 0,004$  pour la valeur tabulée par Bromley.

Il semblerait donc que, au vu du seul traitement de  $a_w$ , la présence de chlorocomplexes de Co<sup>2+</sup> doit être écartée. Il faudrait cependant être plus prudent pour les raisons suivantes :

- le coefficient d'interaction, obtenu en ignorant formellement la présence de complexes, renferme en réalité une contribution liée à l'existence même de ces complexes (voir chapitre II).

- en présence de chlorocomplexes (cas a.), il a été postulé [36] une identité des coefficients d'interaction dans lesquels interviennent, directement ou indirectement, Co<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>, c'est-à-dire que

$$B_{CoCl_2}^{Co} = B_{CoCl_3}^{Co} = B_{CoCl_4}^{Co} = B_{CoCl_2}^{Cl} = B_{Co}^{Cl}$$

simplification qui pourrait, à l'avenir, être modulée.

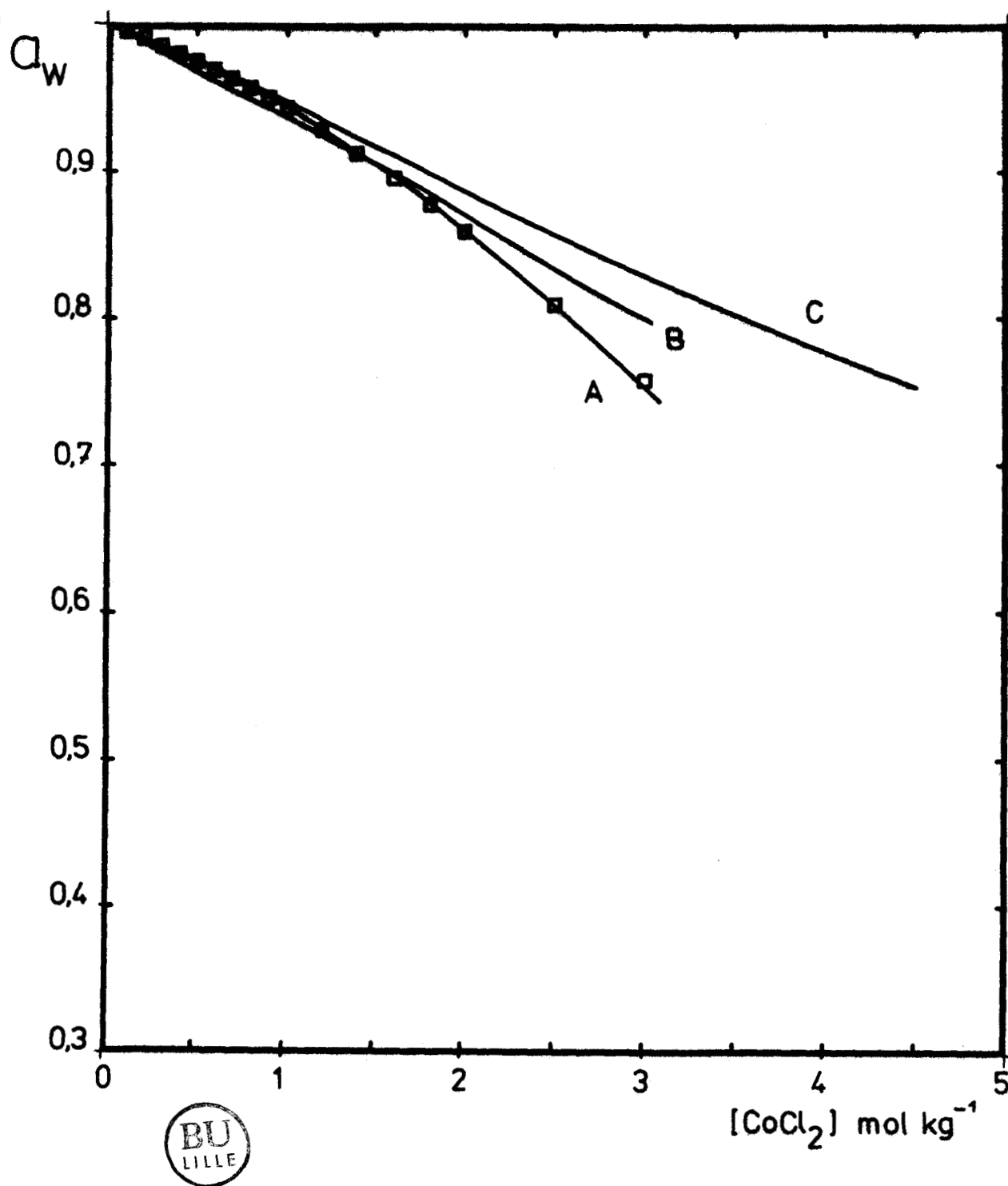


Figure 4.5. Evolution de l'activité de l'eau d'une solution de chlorure de cobalt en fonction de sa concentration.

□ : Valeurs issues des tables [14]

— : Courbes calculées

A en ignorant l'existence des chlorocomplexes du cobalt et avec  $B_{Co}^{Cl} = 0,100$  (affiné).

B en admettant l'existence des chlorocomplexes du cobalt et avec  $B_{Co}^{Cl} = 0,44$  (affiné).

C idem B, mais avec  $B_{Co}^{Cl} = 0,1016$  (Bromley)

- de plus, il faut se souvenir que l'expression de  $a_W$  résulte de l'intégration de l'équation donnant  $\ln \gamma_{\pm}$  qui en général, n'est qu'approchée. Elle impose en effet un certain nombre de restrictions concernant les charges des espèces (voir chapitre II, page 49). En outre, l'intégration suppose que  $\sum m_i Z_i^2 / \sum m_i$  reste constant de 0 à la force ionique envisagée. Alors que cette dernière condition est rigoureusement vérifiée pour le chlorure de cobalt supposé exclusivement ionisé en  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  (cas b.), il n'en est plus de même lorsque des chlorocomplexes sont présents (voir figure 4.4.)

- et surtout, il faudrait considérer le nombre de moles d'eau libres ( $n_W$ ) et non le nombre total par kg d'eau (55,55) (Equations II.34 et II.37). Cette modification obligerait à écarter toutes les valeurs de Bromley, pour lequel les ions sont anhydres, à moins d'adopter un compromis basé sur les seules variations liées à la présence d'eau dans les complexes. Des essais, en cours, sont très prometteurs

Nous ne nous sommes pas apesantis sur des améliorations liées aux remarques précédentes. En effet, dans le cadre de nos études, l'activité de l'eau est essentiellement imposée par un autre électrolyte que celui correspondant au métal extrait. Etant totalement dissocié, il impose un terme  $\sum m_i Z_i^2 / \sum m_i$  et  $n_W$  sensiblement constants. Il s'agit de  $\text{LiCl}$  ou de  $\text{NiCl}_2$  dans les essais d'extraction (voir suite) alors qu'il s'agissait de  $\text{HCl}$  dans l'étude des chlorocomplexes du cobalt (chapitre II). En outre,  $a_W$  fluctue nettement moins que les coefficients d'activité des espèces ; une imperfection dans son calcul n'aura donc que des incidences secondaires.

### III - EXTRACTION DU COBALT

Avant d'entreprendre les études de l'extraction du cobalt en milieu chlorure de nickel, nous avons d'abord envisagé le milieu chlorure de lithium qui offre plusieurs avantages.

- le lithium ne forme pas de chlorocomplexes à aucun niveau chlorure que ce soit. N'étant de ce fait pas extrait par la tri-iso-octylamine, il ne risque pas d'interférer avec le cobalt [2] , [5] , [7] , ce qui simplifie les études préliminaires.

- par ailleurs, les travaux qui portent sur ce type d'extraction par les amines, font pour la plupart appel à ce milieu, ce qui nous offre des éléments de comparaison intéressants (HCl est également utilisé, mais il est susceptible d'entrer en compétition avec le métal extrait).

- le chlorure de lithium permet d'atteindre des concentrations en chlorure plus élevées que  $\text{NiCl}_2$ .

Les résultats expérimentaux se présentent essentiellement sous la forme d'isothermes de partage, c'est-à-dire du tracé de la concentration totale du métal en phase organique en fonction de sa concentration totale en phase aqueuse. Chaque niveau chlorure caractérise une isotherme, le long de laquelle varie la quantité totale introduite du métal considéré. A partir de ces données, on peut accéder au coefficient de partage ou au rendement de l'extraction.

Les opérations ont été menées en discontinu suivant une procédure qui est décrite en annexe I. Notons cependant que la composition de la phase aqueuse est connue pondéralement de façon à exprimer les concentrations dans l'échelle des molalités (moles/kg d'eau), ainsi que le veut le modèle en vigueur. La phase organique est composée volumétriquement.

#### 1. Hydratation du système extractant

RODY et COLEMAN [15] mettent en évidence que les amines en présence d'acides minéraux sont susceptibles de coextraire des quantités d'eau variables. BERTOCCI et ROLANDI [16] ont montré que dans le cas de la tri-octylamine, le rapport du nombre de moles d'eau sur celui de HCl extrait est voisin de l'unité. Par ailleurs, la quantité d'eau coextraite décroît soit lorsque l'activité de l'eau diminue, soit lorsque l'extractant se charge en métal [2] .

Afin d'examiner la déshydratation du chlorhydrate de tri-iso-octylamine liée à l'extraction du cobalt en milieu LiCl, nous avons effectué des analyses de l'eau contenue dans les phases organiques chargées, par la méthode de Karl Fischer. Les résultats de ces dosages, qui sont représentés sur la figure 4.6, confirment les observations de Sato : l'extraction s'accompagne d'une perte d'eau, dont l'évolution semble linéaire compte tenu des erreurs importantes ( 5 % environ ) attribuables à la méthode d'analyse. Les droites de régression calculées à partir de ces données sont caractérisées par les valeurs du tableau 4.A.

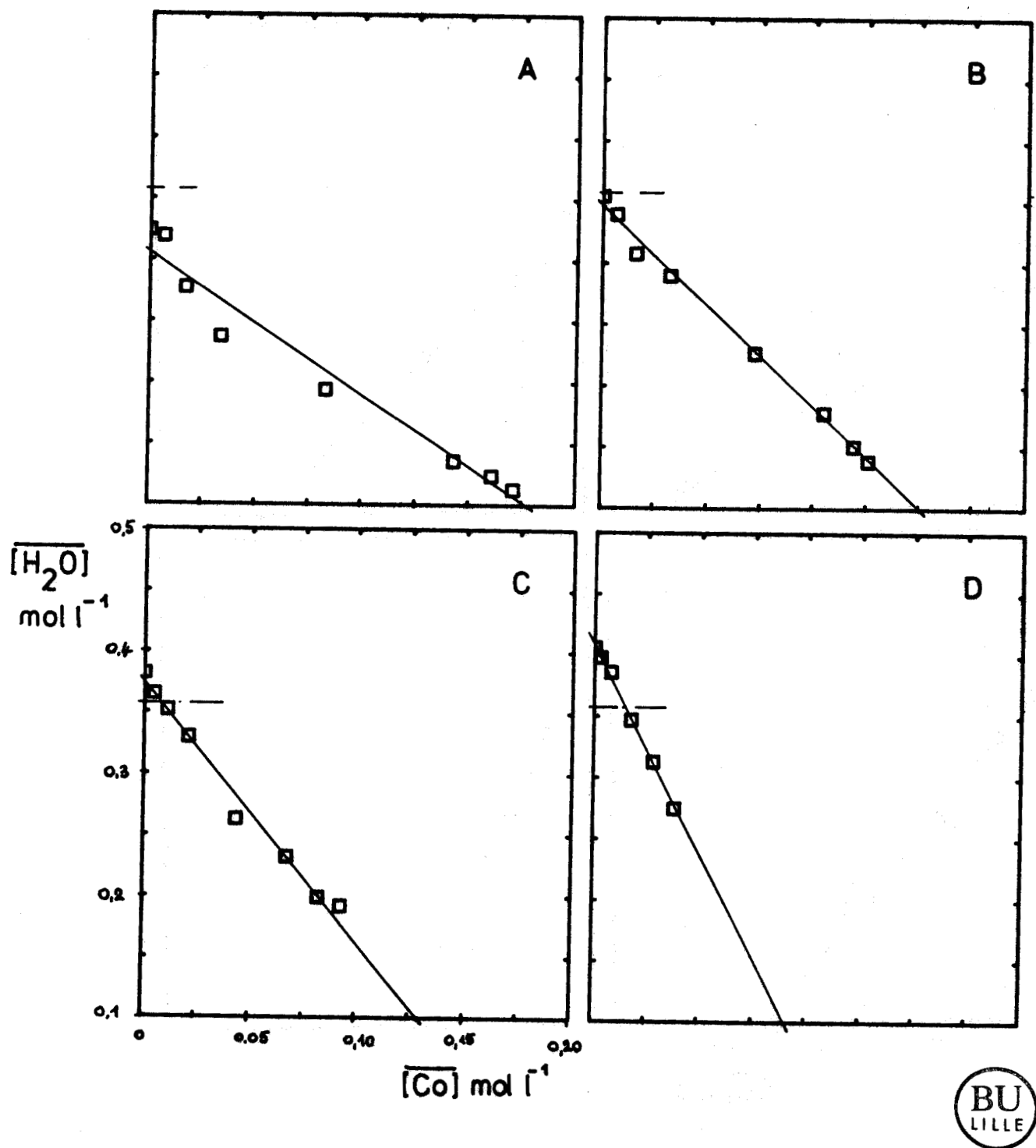


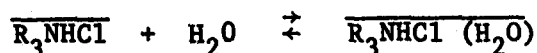
Figure 4.6. Variation de la quantité d'eau en phase organique (TIOA = 0,357 M), en fonction de la concentration extraite en cobalt à partir de solutions aqueuses de différents niveaux chlorure : A [LiCl] = 8,53 m ; B [LiCl] = 5,62 m ; C [LiCl] = 3,91 m ; D [LiCl] = 2,09 m  
 □ : Résultats expérimentaux    - - : concentration de l'extractant  
 — : Droite d'interpolation.

	Molalité de LiCl	a	b
A	8,53	- 1,17	0,306
B	5,62	- 1,64	0,346
C	3,91	- 2,09	0,373
D	2,09	- 3,39	0,407

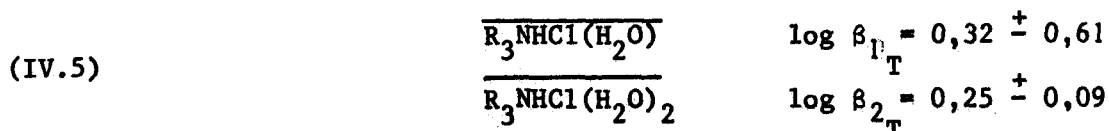
Tableau 4.A Coefficients des droites de régression  $[\overline{H_2O}]_T = a[\overline{Co}]_T + b$ , pour différentes concentrations en LiCl (concentration en extractant = 0,357 Ml<sup>-1</sup>)

La pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) de ces droites de tendance peuvent donner lieu aux commentaires suivants.

En l'absence de cobalt, l'activité de l'eau est imposée par le chlorure de lithium, et on remarque que la quantité d'eau extraite en est une fonction à peu près linéaire (figure 4.7). Ce résultat confirme les travaux de Rody et Coleman et laisse penser que l'hydratation de l'amine est sujette à un équilibre du type :



Cependant, il ne peut expliquer à lui seul, un taux d'hydratation supérieur à la concentration de l'amine, qui advient pour l'activité de l'eau la plus forte. Il est donc probable que cet équilibre s'accompagne de réactions d'hydratation d'ordre supérieur. Cette évolution se modélise d'ailleurs de façon acceptable par la formation des deux hydrates :



dont les constantes de stabilité ont été ajustées, par affinement. La courbe correspondante a été superposée aux points expérimentaux sur la figure 4.7.



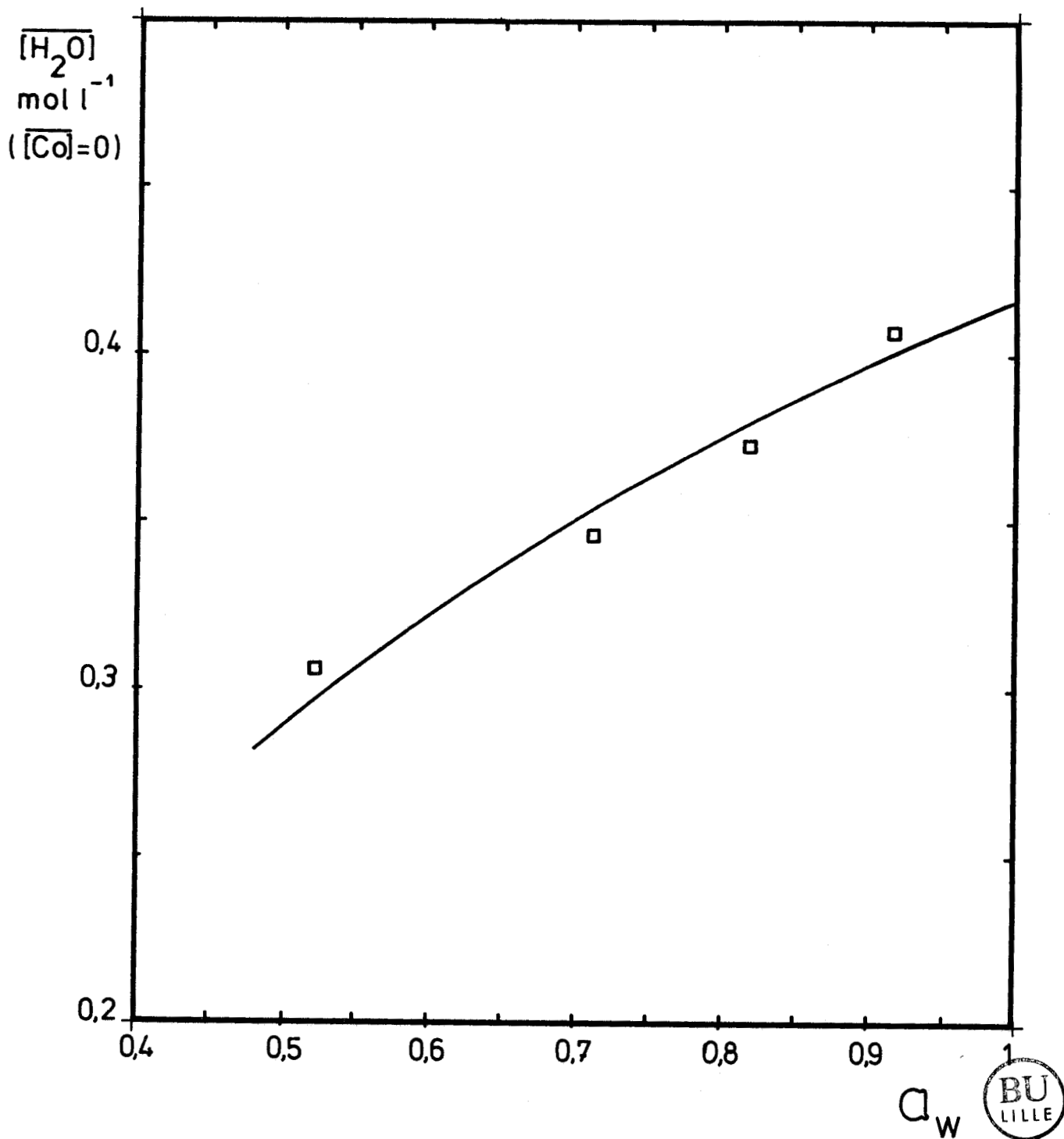


Figure 4.7. Evolution de la quantité d'eau extraite par la TIOA ( 0,357 M ) en l'absence de cobalt, en fonction de l'activité de l'eau.

□ : Valeurs expérimentales ( ordonnée à l'origine des droites d'interpolation , fig 4.6 )

— : Evolution calculée, supposant l'existence de deux entités organiques :  $\overline{R_3NHCl, H_2O}$  et  $\overline{R_3NHCl, (H_2O)_2}$

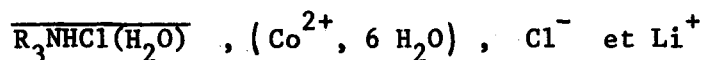
Cependant, les résultats précédents sont entachés d'incertitudes importantes. Les dosages d'eau sont en effet peu reproductibles, en partie à cause de la présence d'amine qui perturbe l'analyse. Pour simplifier, nous considérerons, par la suite, que le chlorhydrate de TIOA se trouve exclusivement sous sa forme prédominante, à savoir l'espèce monohydratée (voir remarque 4.2).

## 2. Isothermes de partage : paramètres ajustables

Le concept des lignes d'action introduit au chapitre II (page 52) permet de classer les différents paramètres qu'il est loisible de modifier pour parvenir à une représentation correcte des isothermes de partage. Ce sont :

2.1. Les espèces introduites, par le biais des coefficients stoechiométriques et du degré de déshydratation.

Quatre constituants permettent de définir le système :



Le fait de sélectionner  $\overline{R_3NHCl(H_2O)}$  comme constituant sous-entend que l'amine d'une part est totalement chlorhydratée et que d'autre part, elle n'est pas directement sujette à un équilibre de déshydratation. Par simplification des notations, nous ne spécifierons plus le nombre de molécules d'eau qui accompagne les constituants.

Parmi les espèces complexes qui doivent être introduites, certaines ne constituent pas réellement des paramètres car elles sont issues de tables ou d'affinements préliminaires. C'est le cas notamment des chlorocomplexes du cobalt dont la stoechiométrie et les constantes de stabilité sont rappelées en (IV.4).

Les complexes  $\overline{(R_3NHCl)_p Co Cl_r, s H_2O}$  qui représentent l'extraction du cobalt sont des paramètres réels. Naturellement, les coefficients p, q, r doivent satisfaire à l'électroneutralité de l'espèce puisqu'elle est présente en phase organique. On aura donc invariablement  $r = 2q$ .

Le coefficient de déshydratation "s" est calculé de telle sorte que le complexe extrait soit entièrement débarrassé des molécules d'eau apportées par les constituants, ce qui découle des mesures expérimentales de Karl Fischer ainsi que des observations de SATO [2] .

## 2.2. Les constantes de stabilité des complexes

Il n'existe aucune indication concernant les constantes de stabilité des complexes du chlorure de cobalt avec la TIOA dans le système solvant mis en œuvre dans cette étude. En conséquence, toute latitude est permise pour la détermination de ces paramètres, qui sont sans doute parmi les plus sensibles.

## 2.3. Les coefficients d'interaction

Nous regroupons sous trois coefficients les multiples interactions qui ont lieu au sein du jeu de constituants et de complexes introduit ;

- ceux qui impliquent  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et leurs associations seront pris en compte par  $B_{\text{Co}}^{\text{Cl}}$  ( $B_{\text{Co}}^{\text{Cl}} = B_{\text{Co}}^{\text{CoCl}_2} = B_{\text{Co}}^{\text{CoCl}_3} = B_{\text{Co}}^{\text{CoCl}_4} = B_{\text{CoCl}}^{\text{Cl}} = B_{\text{CoCl}_2}^{\text{Cl}}$ )

-  $B_{\text{Li}}^{\text{Cl}}$ , unique et fondamental puisque LiCl est le sel prépondérant.

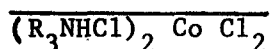
- ceux qui représentent les interactions mixtes :  $\text{Li}^+/\text{CoCl}_3^-$  par exemple.

$B_{\text{Li}}^{\text{Cl}}$  est fixé à la valeur de la table de Bromley puisque l'affinement de l'activité de l'eau en a fourni une valeur extrêmement proche (figure 4.3). Il en est de même pour  $B_{\text{Co}}^{\text{Cl}}$  bien que sa détermination soit sujette à caution. Enfin, le dernier coefficient est laissé libre à tout ajustement puisqu'il n'existe aucune information permettant d'en cerner la valeur.

## 3. Extraction du cobalt en milieu LiCl : résultats

Dans un premier temps, nous avons cherché à représenter les isothermes de partage par la seule espèce qui, d'après la littérature est responsable de l'extraction du cobalt, à savoir :

(IV.6)



Sa formation répond aux équilibres (IV.1) ou (IV.2).

Malgré de multiples investigations portant sur les différentes lignes d'action disponibles, nous ne sommes pas parvenus à ajuster correctement les données. Le meilleur compromis qu'il ait été possible de faire attribuer à l'espèce extraite (IV.6) la constante de stabilité 0,196. Les isothermes calculées sont représentées en figure 4.8.

Cette incapacité à modéliser les données oblige à écarter l'hypothèse de l'unicité de l'espèce extraite. Plusieurs faits viennent étayer cette conclusion.

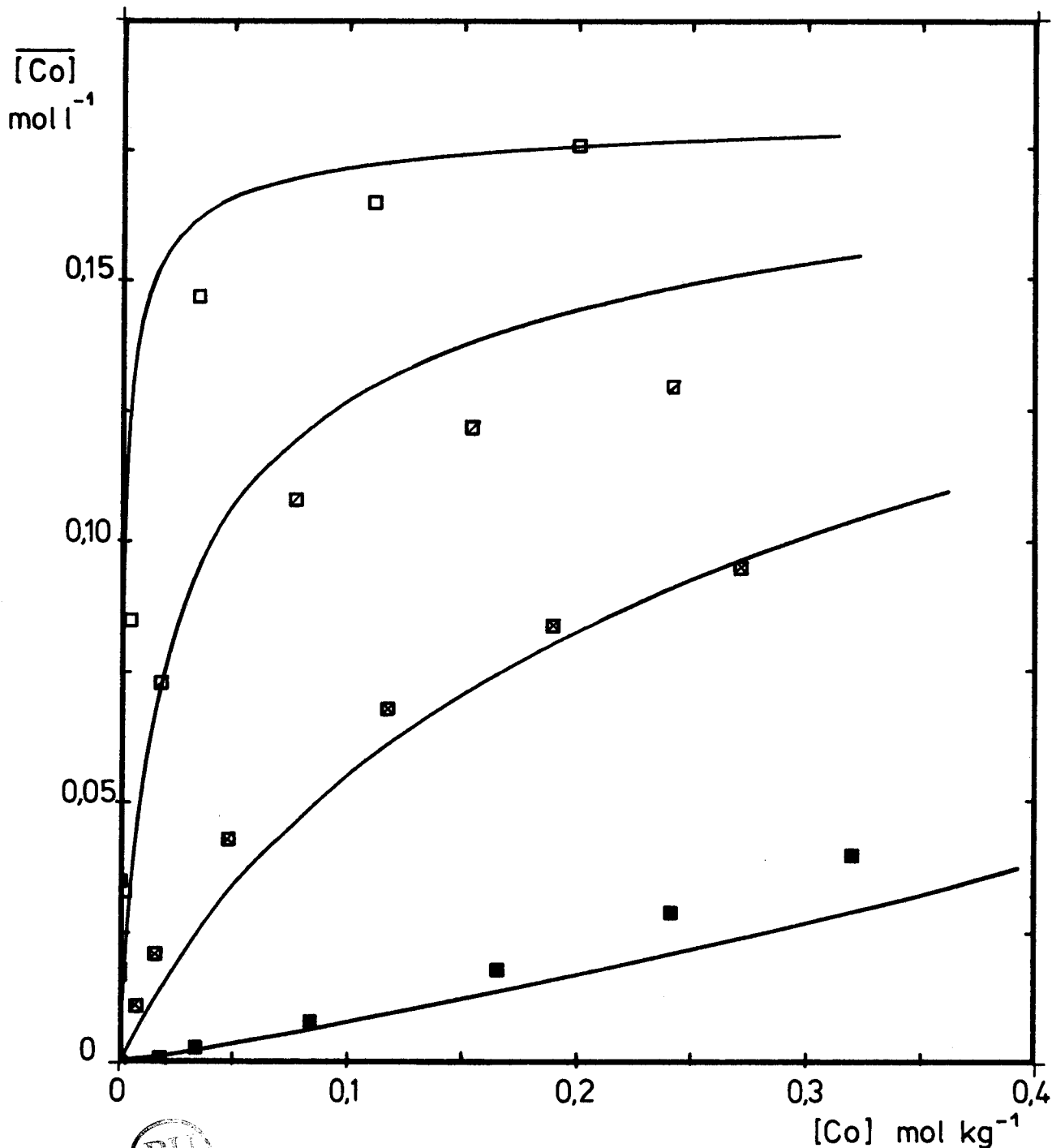


Figure 4.8. Isothermes d'extraction du cobalt en milieu LiCl par la TIOA ( 0,372 M ), avec  $\bar{v}/v = 1$  .

Résultats expérimentaux : □ [LiCl] = 8,53 m

▣ [LiCl] = 5,62 m ; ⊠ [LiCl] = 3,91 m ; ■ [LiCl] = 2,09 m

: Courbes calculées, basées sur un modèle thermodynamique

admettant un seul complexe extrait :  $\overline{(R_3NHCl)_2CoCl_2}$  ,  $\log\beta_T = -0,708$

Lors de la mise au point d'une méthode d'analyse du cobalt extrait par mesure de l'absorbance de la phase organique, nous avons tracé pour chaque échantillon le spectre d'absorption de 600 à 750 nm. Dans ces conditions, les courbes obtenues, dont les plus significatives sont rassemblées en figure 4.9, représentent le logarithme de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Dans une zone de longueur d'onde où la loi de Beer s'applique, ce type de tracé a pour effet de mettre en évidence la présence d'une ou de plusieurs espèces absorbantes. Pour une seule espèce, de concentration  $C_1$ , la loi de Beer indique :

$$(IV.7) \quad \log D_1(\lambda) = \log \epsilon(\lambda) + \log l + \log C_1$$

et pour une concentration  $C_2$  :

$$\log D_2(\lambda) = \log \epsilon(\lambda) + \log l + \log C_2$$

où  $l$  est la longueur du trajet optique,  $D$  l'absorbance de la solution et  $\epsilon(\lambda)$  son coefficient d'extinction qui n'est fonction que de la longueur d'onde et de l'espèce.

Il en ressort que, pour une espèce absorbante unique, les spectres  $\log D = f(\lambda)$  se déduisent les uns des autres par un simple décalage d'origine correspondant au terme  $(\log l + \log C)$ . Ceci signifie en d'autres termes, que tous les spectres doivent être rigoureusement parallèles. Or, l'examen de la figure 4.9 montre qu'il n'en est pas ainsi, ce qui laisse à penser qu'il existe au moins une autre espèce extraite.

Dans l'état actuel de nos moyens, l'exploitation des spectres d'absorption de la phase organique a été limitée aux aspects qualitatifs. Aller au delà nécessiterait de multiples expérimentations complémentaires et la création d'un logiciel d'affinement spécialisé dans le traitement des spectres d'absorption. Des travaux ont d'ailleurs été projetés à court terme dans cette voie.

Quoiqu'il en soit, les informations déduites de ces spectres nous donnent le loisir d'envisager raisonnablement l'existence de complexes extraits de stoechiométries différentes.

Log (ABS)

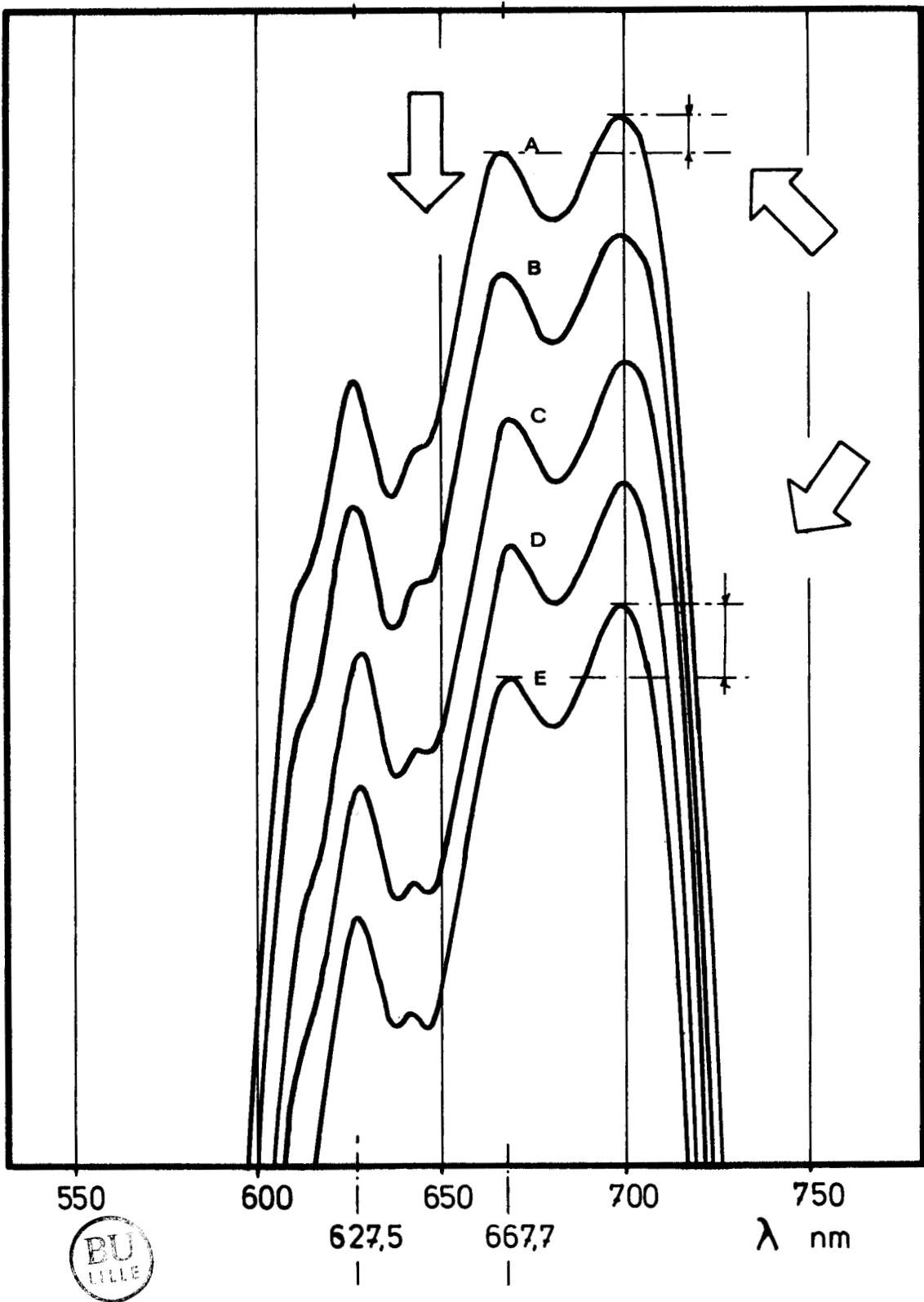


Figure 4.9.

Tracés du logarithme de l'absorbance des solutions organiques chargées en cobalt en fonction de la longueur d'onde.

A [Co] = 0,146 M ; B [Co] = 0,134 M ; C [Co] = 0,090 M  
D [Co] = 0,050 M ; E [Co] = 0,021 M .

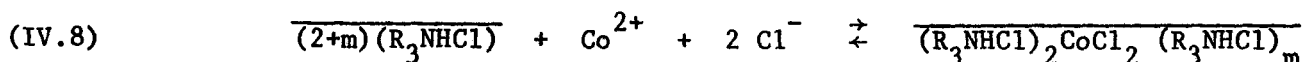
En ce sens, cette hypothèse est confirmée par NELSON, FASCHING et Mc DONALD [17]. Ils stipulent qu'il est hasardeux de tirer des conclusions définitives sur la composition de l'espèce extraite à partir des seules interprétations spectrophotométriques et de la limite maximale d'extraction, sur lesquelles repose l'adoption de l'équilibre (IV.1).

D'autres phénomènes sont susceptibles d'intervenir. Du point de vue du mécanisme, il est clair que le tiers solvant joue un rôle de solvation auprès des sels d'amine puisqu'il évite l'apparition d'une troisième phase [3]. Il est fort probable que cet effet s'étende également aux sels d'amine liés au cobalt, par le biais d'interactions dipôle-dipôle ou de liaisons hydrogène. Il n'est donc pas exclu d'envisager l'existence d'une espèce  $(R_3NHCl)_1CoCl_2$ , le tiers solvant complétant la tétra-coordination du cobalt.

D'autre part, il est un fait certain que, suivant la nature du diluant mis en oeuvre, le chlorhydrate d'amine est plus ou moins sujet à des réactions de polymérisation [3], [18], [19], [20], pouvant aller jusqu'à l'agrégation micellaire.

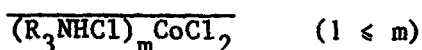
Cependant, la tendance à la polymérisation est relativement réduite dans un solvant de type aromatique tel que le Solvesso 150. Malgré sa faible constante diélectrique, le pouvoir de solvation des aromatiques dus aux électrons  $\pi$  délocalisés joue en faveur du monomère qui se trouve stabilisé [21], [22], et cela d'autant plus que le tiers solvant agit dans le même sens.

Pour cette raison, nous n'envisagerons pas l'existence d'espèces  $(R_3NHCl)_n$  en tant que telles. En revanche, leur contribution sera intégrée au niveau du complexe extrait, suivant des réactions du type



qui ont déjà été proposées pour le système TOA-Benzène ou nitrobenzène [17], [23], très voisin du nôtre. Les études spectrophotométriques montrent que le métal conserve une configuration tétraédrique, et que de ce fait les chlorhydrates additionnels ne sont probablement pas liés directement au métal.

Il apparaît donc en définitive, tout à fait vraisemblable, pour représenter l'extraction du cobalt, d'assumer l'existence simultanée des espèces



Nous appuyant sur cette hypothèse, nous sommes parvenus à ajuster avec succès les données expérimentales (figure 4.10) avec l'aide du jeu de complexes du tableau 4.B.

(IV.9)

$R_3NHCl$	$Co^{++}$	$Cl^-$	$Li^+$	$H_2O$	ESPECES	$Log \beta_T (3\sigma)$
0	1	1	0	-1	$CoCl^+.5H_2O$	-0,34
0	1	2	0	-4	$CoCl_2.2H_2O$	-3,24
0	1	3	0	-5	$CoCl_3^- . H_2O$	-6,07
0	1	4	0	-6	$CoCl_4^{--}$	-8,64
1	1	2	0	-7	$(R_3NHCl)CoCl_2$	-2,90 (0,26)
2	1	2	0	-8	$(R_3NHCl)_2CoCl_2$	-0,87 (0,09)
3	1	2	0	-9	$(R_3NHCl)_3CoCl_2$	-0,05 (0,13)
Coefficients d'interaction :		$B_{Co}^{Cl} = 0,1016$ ; $B_{Li}^{Cl} = 0,1283$ ; $B_{Li}^{CoCl} = 0,01$				

Tableau 4.B . Modèle retenu pour l'extraction de  $Co^{2+}$  en milieu  $LiCl$  à  $25^\circ$  ( $\sigma$  = déviation standard.)

#### 4. Transposition du modèle au milieu $NiCl_2$

Aucun des complexes qui constituent le modèle, ne dépend du cation métallique  $Li^+$  qui accompagne le chlorure du sel de fond. Sa contribution se limite aux interactions électrostatiques qu'il induit sur les espèces anioniques et en particulier  $Cl^-$ , par l'intermédiaire des coefficients d'interaction. En d'autres termes, le simple remplacement dans le modèle (IV.9) de  $Li^+$  par un autre cation,  $Ni^{2+}$  par exemple, doit immédiatement conduire à une représentation correcte des données relatives à ce milieu, sous réserve de modifier en conséquence les coefficients d'interaction impliqués. C'est exactement ce que l'on



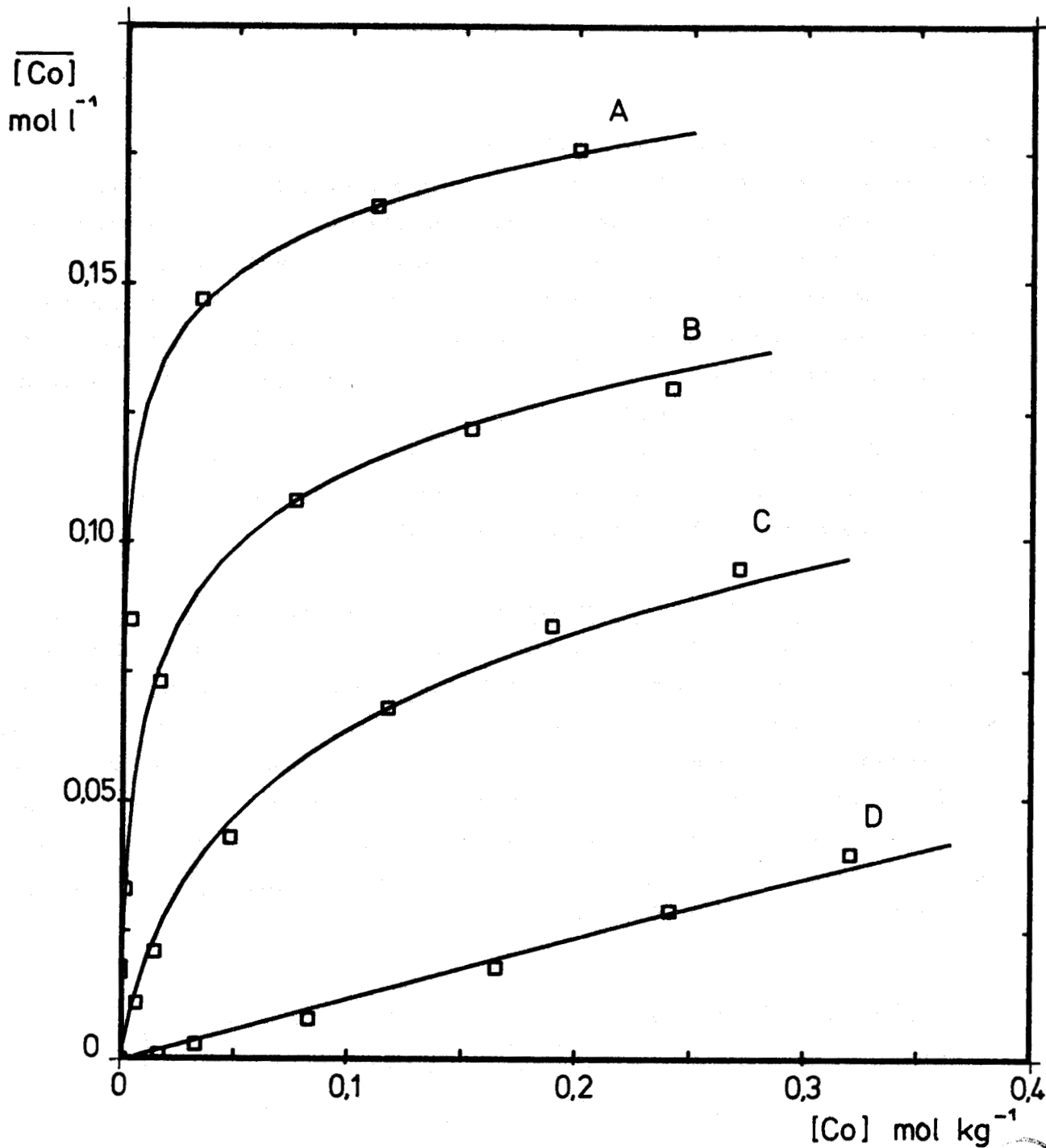


Figure 4.10. Isothermes de partage du cobalt en milieu LiCl avec TIOA = 0,372 M et  $\bar{v}/v = 1$ .

A : [LiCl] = 8,53 m ; B : [LiCl] = 5,62 m

C : [LiCl] = 3,91 m ; D : [LiCl] = 2,09 m

Espèces considérées rassemblées dans le tableau 4.B.



observe. En effet, nous avons repris des expérimentations sur le cobalt en substituant, au chlorure de lithium, une solution de chlorure de nickel. Un nouvel ensemble d'isothermes de partage a été obtenu, et sa modélisation, avec le modèle précédent (IV.9) a conduit à la représentation de la figure 4.11.

On est en droit de se demander si la représentation des isothermes expérimentales en milieu  $\text{NiCl}_2$  n'aurait pas été tout aussi correcte en admettant que le chlorure soit apporté par  $\text{LiCl}$  et non  $\text{NiCl}_2$  puisque le cation accompagnant n'est engagé dans aucun équilibre chimique.

En réalité, il n'en est rien, et la modélisation montre qu'à niveau chlorure équivalent, les isothermes de partage sont différentes suivant que  $\text{Cl}^-$  est apporté par  $\text{NiCl}_2$  ou  $\text{LiCl}$  (figure 4.17)

#### 5. Affinement des isothermes de partage du cobalt en milieu $\text{NiCl}_2$

Le modèle (IV.9) a été établi par affinement des données relatives au milieu  $\text{LiCl}$ . Mais on peut envisager de tirer parti également des informations que constituent les données expérimentales en milieu chlorure de nickel, et réaliser un affinement en bloc sur les huit isothermes. A partir du modèle (IV.9), on ajuste les constantes de stabilité des complexes extraits, les autres paramètres étant maintenus à leur valeur précédente. Les résultats auxquels on parvient (tableau 4.C) sont, comme on pouvait s'y attendre, assez proches de ceux obtenus avec un seul jeu de courbes:

$\overline{\text{R}_3\text{NHCl}}$	$\text{Co}^{++}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Li}^+/\text{Ni}^{++}$	$\text{H}_2\text{O}$	ESPECES	$\text{Log } \beta_T(3\sigma)$
0	1	n	0	-	$\text{CoCl}_n^{2-n}$	.
1	1	2	0	-7	$\overline{(\text{R}_3\text{NHCl})\text{CoCl}_2}$	-2,93 (0,28)
2	1	2	0	-8	$\overline{(\text{R}_3\text{NHCl})_2\text{CoCl}_2}$	-0,88 (0,09)
3	1	2	0	-9	$\overline{(\text{R}_3\text{NHCl})_3\text{CoCl}_2}$	-0,01 (0,11)
Coefficients d'interaction :		$B_{\text{Co}}^{\text{Cl}} = 0,1016$ ; $B_{\text{Li}}^{\text{Cl}} = 0,1283$ ; $B_{\text{Ni}}^{\text{Cl}} = 0,1039$ ; $B_{\text{Li/Ni}}^{\text{CoCl}} = 0,01$				

Tableau 4.C . Constantes thermodynamiques de stabilité des espèces de  $\text{Co}^{2+}$  extraites en milieu  $\text{LiCl}$  et  $\text{NiCl}_2$  à 25°.

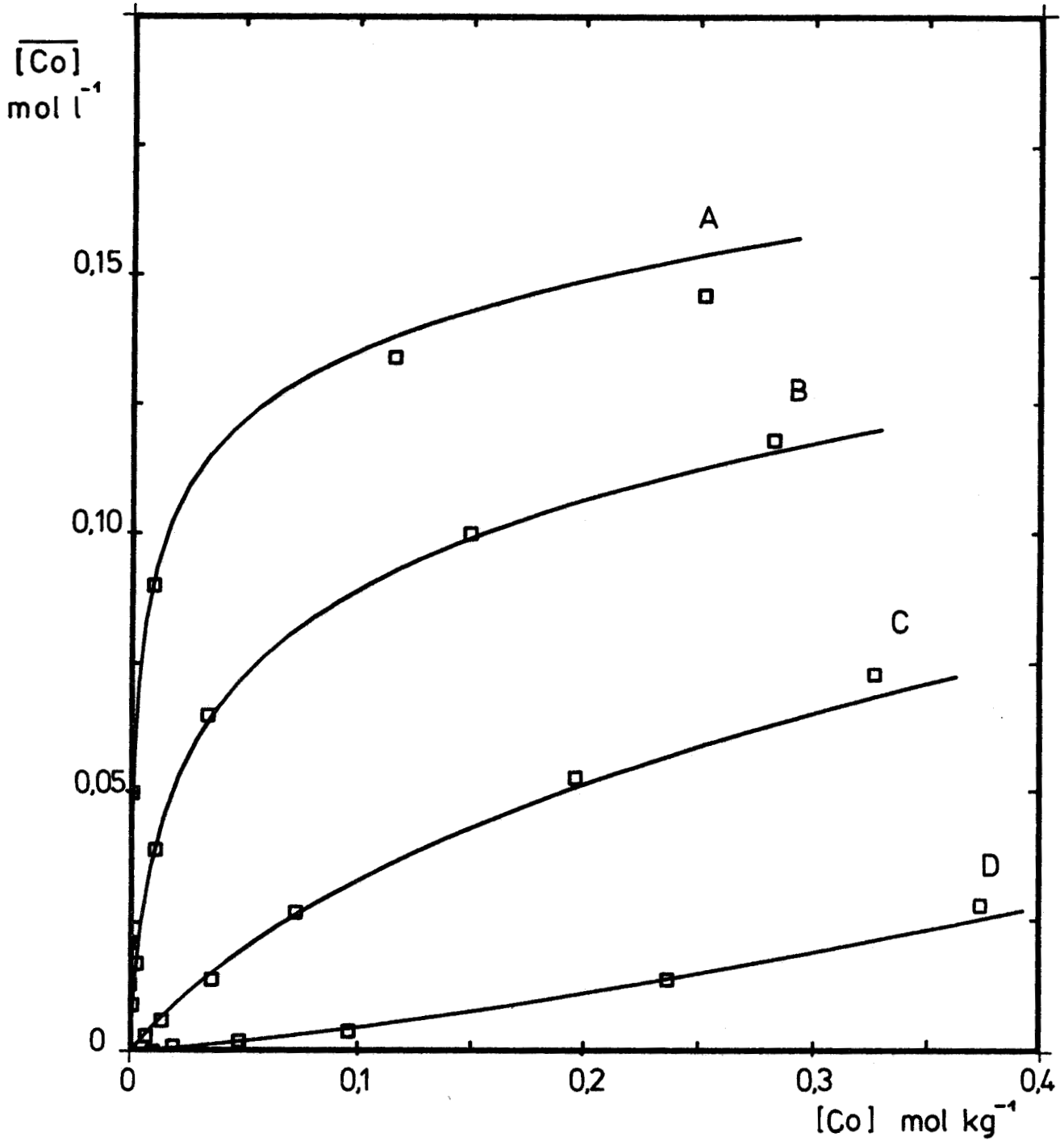


Figure 4.11. Isothermes de partage du cobalt en milieu NiCl<sub>2</sub> avec TIOA = 0,372 M et  $\bar{v}/v = 1$ .

A : [NiCl<sub>2</sub>] = 3,65 m ; B : [NiCl<sub>2</sub>] = 2,65 m

C : [NiCl<sub>2</sub>] = 1,70 m ; D : [NiCl<sub>2</sub>] = 0,90 m

Espèces considérées identiques à celles de la figure 4.10



Néanmoins, il se trouve que la représentation des isothermes du nickel de la figure 4.11 peut encore être améliorée en affinant les constantes des complexes extraits, exclusivement sur ces données.

Or, cet affinement ne parvient pas à converger. Il manifeste tous les symptômes de rejet d'une espèce, en l'occurrence  $\overline{(R_3NHCl)CoCl_2}$ .

Ce comportement n'est pas étonnant car l'espèce rejetée était la moins sensible des trois, sur l'ajustement des données en milieu LiCl, comme le traduit l'erreur importante affectant la valeur correspondante. Le rejet observé s'explique alors par la conjonction

- des incertitudes sur les paramètres fixés (constantes de stabilité des espèces  $CoCl_n$ , coefficients d'interaction).
- des erreurs systématiques (concentration de l'extractant entre autres).
- des corrélations entre paramètres.

L'affinement des deux seuls complexes  $\overline{(R_3NHCl)_2CoCl_2}$  et  $\overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2}$  converge rapidement et conduit au modèle du tableau 4.D que l'on peut adopter pour représenter l'extraction du cobalt des solutions de chlorure de nickel (figure 4.12).

$\overline{R_3NHCl}$	$Co^{++}$	$Cl^-$	$Ni^{++}$	$H_2O$	ESPECES	Log $B_T (3\sigma)$
0	1	1	0	-1	$CoCl^+ \cdot 5H_2O$	-0,34
0	1	2	0	-4	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	-3,24
0	1	3	0	-5	$CoCl_3^- \cdot H_2O$	-6,07
0	1	4	0	-6	$CoCl_4^{--}$	-8,64
2	1	2	0	-8	$\overline{(R_3NHCl)_2CoCl_2}$	-0,81 (0,04)
3	1	2	0	-9	$\overline{(R_3NHCl)_3CoCl_2}$	-0,03 (0,08)
Coefficients d'interaction :		$B_{Co}^{Cl} = 0,1016$ ; $B_{Ni}^{Cl} = 0,1039$ ; $B_{Ni}^{CoCl} = 0,01$				

Tableau 4.D . Modèle retenu pour l'extraction du cobalt en milieu  $NiCl_2$  . (  $\sigma$  = déviation standard )

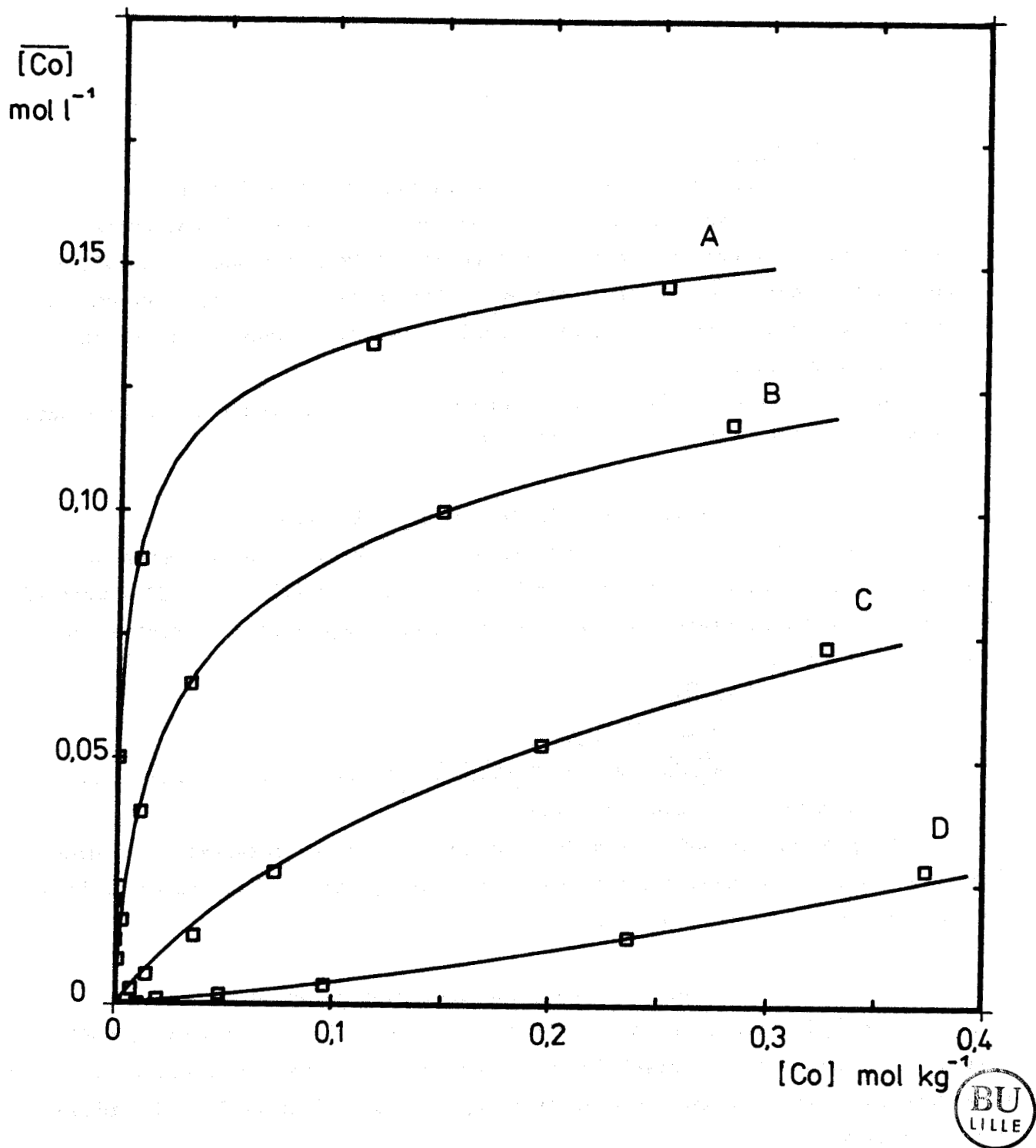


Figure 4. 12. Isotherme de partage du cobalt en milieu  $NiCl_2$  avec TIOA = 0,372 M et  $\bar{v}/v = 1$ .  
A :  $[NiCl_2] = 3,65$  m ; B :  $[NiCl_2] = 2,65$  m  
C :  $[NiCl_2] = 1,70$  m ; D :  $[NiCl_2] = 0,90$  m  
Modèle obtenu par affinement sur les valeurs expérimentales (□), tableau 4.D.



## 6. Remarques

### 6.1 Importance de l'eau en tant que constituant

Etait-il vraiment nécessaire de considérer le départ de molécules d'eau lors des réactions de formation des espèces ? Pour y répondre, un affinement a été effectué en ignorant totalement l'intervention de H<sub>2</sub>O. Evidemment, les constantes de stabilité des espèces CoCl<sub>n</sub> introduites dans ce calcul ont été préalablement recalculées sur cette base.

Les résultats de l'affinement conduisent à des tracés peu satisfaisants qui nous obligent à rejeter cette hypothèse.

### 6.2 Equilibres d'hydratation de l'extractant.

Le chlorhydrate de TIOA a été supposé présent à l'état de monohydrate  $\overline{R_3NHCl}, H_2O$ . Cette simplification ne nuit en rien à la qualité du modèle proposé. En effet, d'autres hypothèses ont été testées pour lesquelles l'extractant se trouvait à l'état de

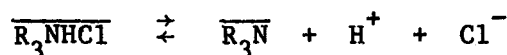
$\overline{R_3NHCl}$ ,  $\overline{R_3NHCl}, 2 H_2O$  et  $\overline{R_3NHCl}, H_2O$  et  $\overline{R_3NHCl}, 2 H_2O$  avec comme constantes de formation les valeurs obtenues en (IV.5).

La présence conjointe des deux hydrates donne des résultats quasiment identiques à ceux que nous avons retenus. Par contre, les deux autres hypothèses sont à rejeter, au vu de l'écart-type obtenu.

### 6.3 Equilibres de dissociation du chlorhydrate de TIOA

Les équilibres en question n'ont pas été pris en compte dans le modèle proposé car insuffisamment significatifs dans nos conditions opératoires. Il n'empêche que ceux-ci n'ont été écartés qu'après avoir effectué les déterminations nécessaires.

Ainsi, les neutralisations des systèmes biphasés  $\overline{R_3N}/LiCl$  m et  $\overline{R_3N}/LiCl$  5 m par l'acide chlorhydrique ont été suivies par pHmétrie. Les affinements de la courbe de chlorhydratation, relative au milieu aqueux LiCl 5 m montrent que la prise en compte du seul équilibre de dissociation



ne permet pas un ajustement correct des données (figure 4.13 en pointillés).

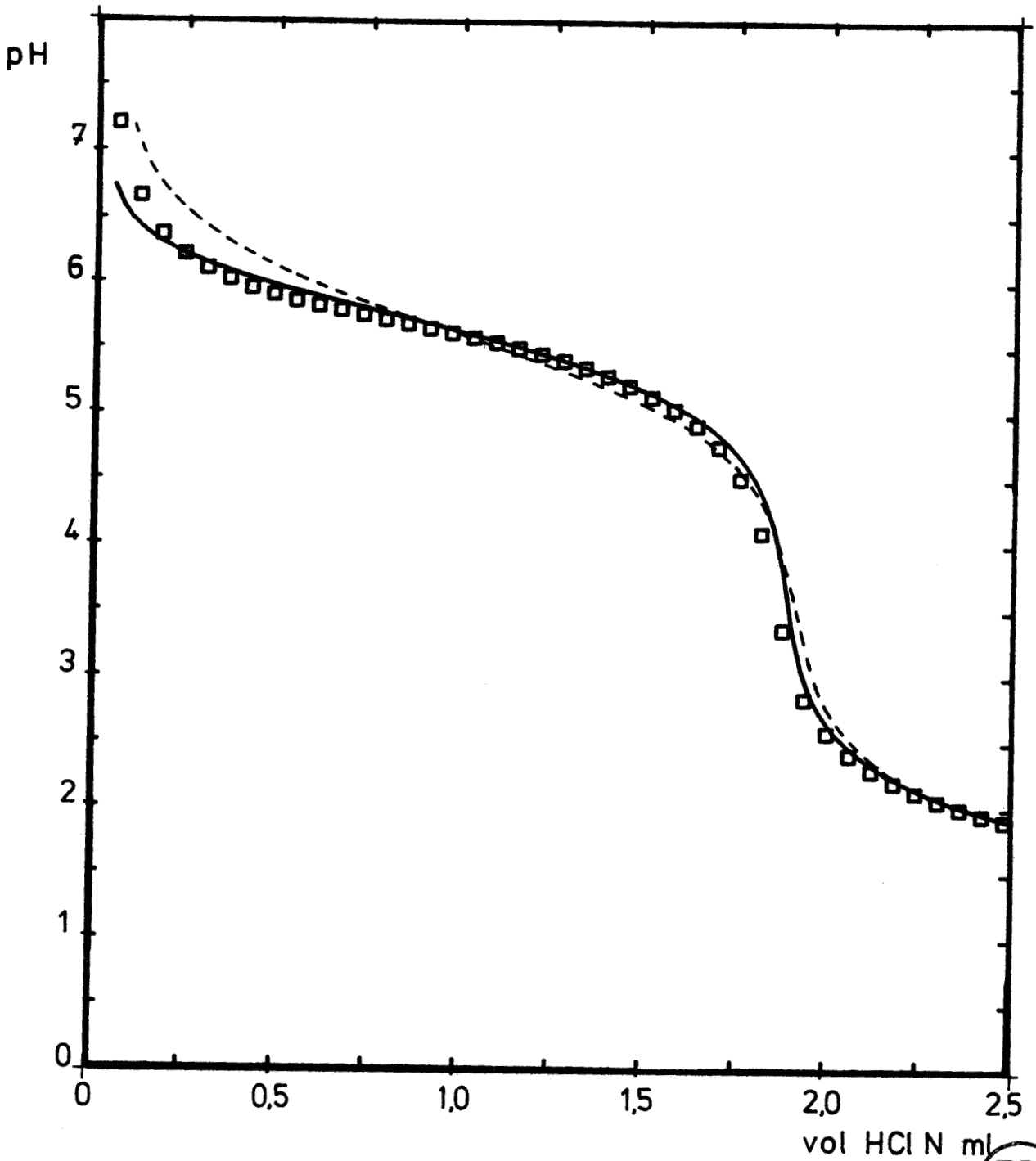
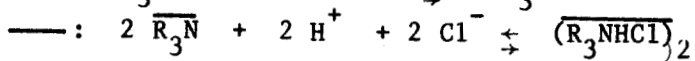
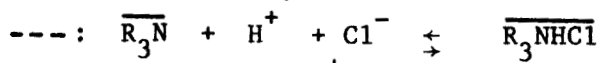


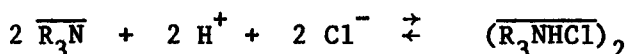
Figure 4. 13. Courbe de neutralisation du système biphasé TIOA ( 0,35 M )- LiCl 5 m, par l'acide chlorhydrique normal.

□ : Points expérimentaux

Courbes calculées, sur la base de l'équilibre :

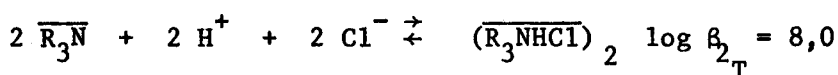


En revanche, si une condensation du chlorhydrate est introduite, selon la réaction



l'ajustement s'en trouve amélioré (figure 4.13, trait plein). Ceci serait tout à fait compatible avec l'existence d'une forme extraite  $(\overline{R_3NHCl})_3CoCl_2$  dans laquelle le cobalt est tétracoordiné, le 3e groupement  $R_3NHCl$  n'étant qu'une subsistance de cette condensation.

Cependant, l'amine ayant été utilisée sans purification, la déformation des courbes de neutralisation pourrait résulter en partie de la présence d'isomères ou de termes inférieurs ou supérieurs quant aux chaînes alkyles. Il serait donc nécessaire d'approfondir en travaillant sur des composés de pureté garantie. Pour minimiser les risques d'erreur, on peut se limiter, au point de fonctionnement du système extractant qui correspond exactement à l'équivalence. De ce fait, l'affinement des courbes pHmétriques peut être restreint au domaine concerné. Ainsi, pour parvenir à ajuster les données des deux milieux (figure 4.14), nous avons considéré les deux équilibres simultanés



Mais en définitive, comme nous l'avons indiqué, la prise en compte de ces deux équilibres n'a aucune incidence sur les résultats des affinements concernant les isothermes de partage. Ceci suppose bien entendu que les conditions expérimentales correspondent à une concentration libre en amine négligeable ( $pH < pH$  d'équivalence de  $R_3NHCl$ ). Si on était amené à travailler en milieu plus basique, il faudrait évidemment considérer ces réactions.



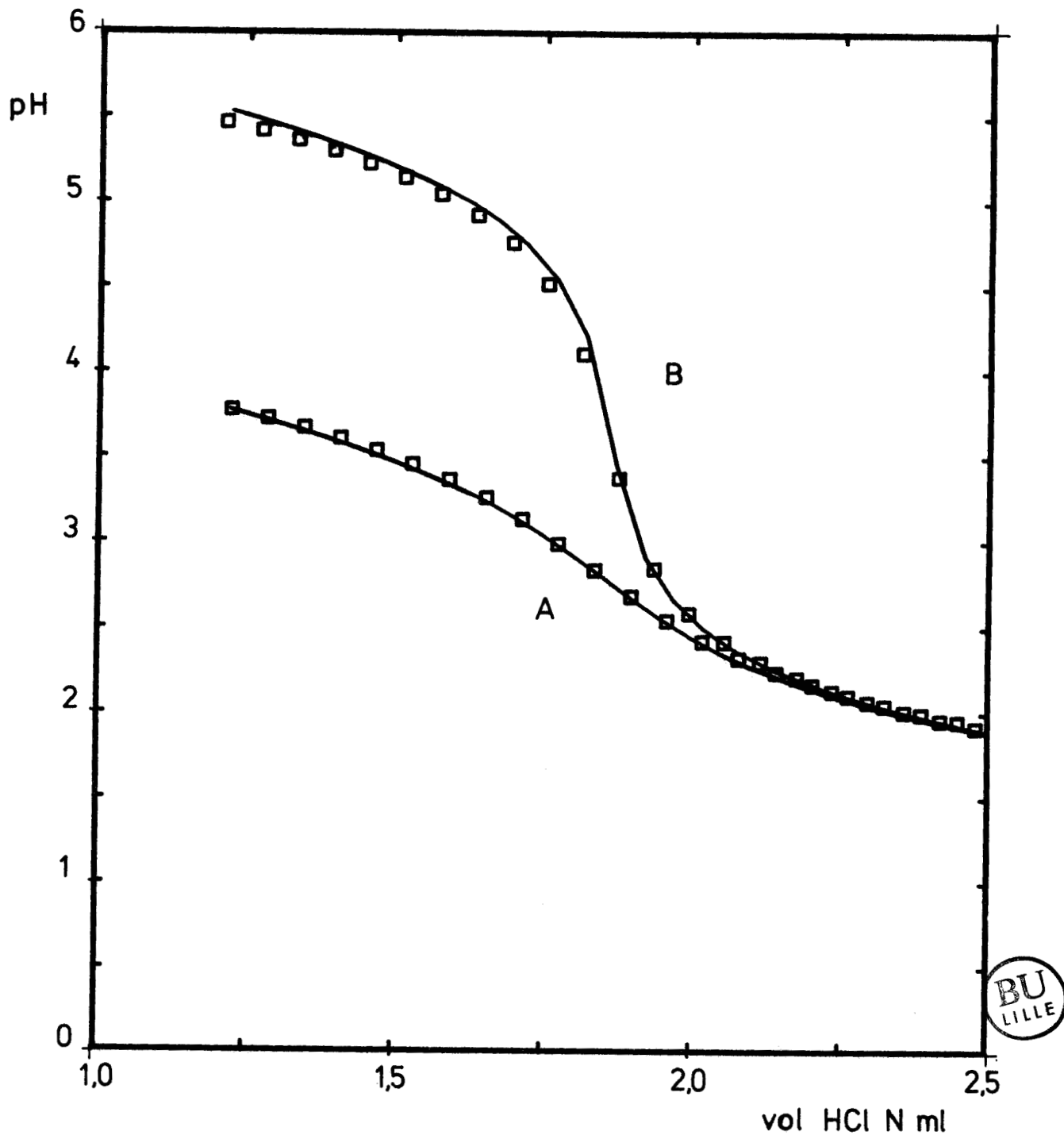


Figure 4. 14. Courbe de neutralisation du système biphasé

TIOA ( 0,35 M ) - LiCl 5 m , par HCl N.

Restriction au domaine du point équivalent.

A : [ LiCl ] = m ; B : [ LiCl ] = 5 m

Courbes calculées admettant la coexistence des équilibres de formation de  $\overline{R_3NHCl}$  (  $\log \beta_T = 4,18$  ) et  $\overline{(R_3NHCl)_2}$  (  $\log \beta_T = 8,0$  )

#### IV - EXTRACTION DU MANGANESE

Comme le cobalt, mais en quantités moindres, le manganèse est présent dans les solutions industrielles de chlorure de nickel. Etant considéré comme une impureté, il serait souhaitable de limiter sa coextraction. Le manganèse est en effet extractible par la tri-iso-octylamine sous forme de chlorocomplexes [26], [27]. Notre objectif consiste donc à étudier quantitativement son extraction d'une solution de chlorure de nickel afin de modéliser ses isothermes de partage expérimentales et par la suite, de prévoir son comportement dans les installations d'extraction.

##### 1. Les chlorocomplexes du manganèse

Bien que leur existence ait été mise en évidence [25], la littérature est assez pauvre en informations en ce qui les concerne. Trois formes seraient à considérer :  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnCl}_2$  et  $\text{MnCl}_3^-$ . Nous admettrons que leur formation s'accompagne d'une déshydratation semblable à celle des espèces du cobalt correspondantes. Ne disposant que d'indications très discordantes quant à leur stabilité, nous devrions également affiner ces paramètres lors du traitement des isothermes de partage, ce qui n'est pas, il faut le reconnaître, un moyen idéal pour leur détermination.

##### 2. Les coefficients d'interaction

Leur regroupement peut s'effectuer en trois termes :

-  $B_{\text{Ni}}^{\text{Cl}}$  représente les interactions de  $\text{Ni}^{2+}$  avec  $\text{Cl}^-$  et sera fixé à 0,1039, valeur proposée par Bromley.

-  $B_{\text{Mn}}^{\text{Cl}}$  regroupent toutes les interactions du manganèse ou du chlorure avec les complexes  $\text{MnCl}_j$  ( $0 < j < 3$ ). Ce coefficient sera également fixé à la valeur des tables, soit 0,0869.

-  $B_{\text{MnCl}}^{\text{Ni}}$  qui traduit l'interaction de  $\text{Ni}^{2+}$  avec  $\text{MnCl}_2$  et  $\text{MnCl}_3^-$ . Il sera hypothétiquement fixé à la valeur 0,01.

##### 3. Résultats des affinements

Bien qu'aucune étude n'ait été faite en ce sens, nous admettrons que la formation des complexes organiques du manganèse s'accompagne d'une déshydratation complète de l'amine et du métal. Par ailleurs, les mécanismes de solvatation et de dimérisation proposés pour le cobalt restent valables

pour le manganèse. Nous avons donc effectué de multiples affinements avec des modèles basés sur les complexes  $(R_3NHCl)_m MnCl_2$ . La meilleure représentation qui ait été obtenue admet les deux formes  $m=2$  et  $m=3$  et aboutit aux tracés de la figure 4.15. Le modèle complet qui a conduit à ce résultat est rassemblé dans le tableau 4.E.

$R_3NHCl$	$Mn^{++}$	$Cl^-$	$Ni^{++}$	$H_2O$	ESPECES	$\log \beta (3\sigma)_T$
0	1	1	0	-1	$MnCl^+.5H_2O$	-0,42 (0,27)
0	1	2	0	-4	$MnCl_2.2H_2O$	-1,95 (0,14)
0	1	3	0	-5	$MnCl_3^- . H_2O$	-6,43
2	1	2	0	-8	$(R_3NHCl)_2 MnCl_2$	-1,73 (0,17)
3	1	2	0	-9	$(R_3NHCl)_3 MnCl_2$	-0,88 (0,14)
Coefficients d'interaction :		$B_{Mn}^{Cl} = 0,0869$ ; $B_{Ni}^{Cl} = 0,1039$ ; $B_{Ni}^{MnCl} = 0,01$				

Tableau 4.E .Modèle adopté pour représenter l'extraction de  $Mn^{2+}$  en milieu  $NiCl_2$  à  $25^\circ$  ( $\sigma$  = déviation standard ).

#### V - EXTRACTION DU CUIVRE

Le cuivre est, au même titre que le manganèse et le cobalt, une impurité dont il faut débarrasser les solutions de chlorure de nickel, sans pour autant en contaminer la solution de chlorure de cobalt. Etant donné qu'il forme des chlorocomplexes très stables, son extraction par la TIOA est envisagée et

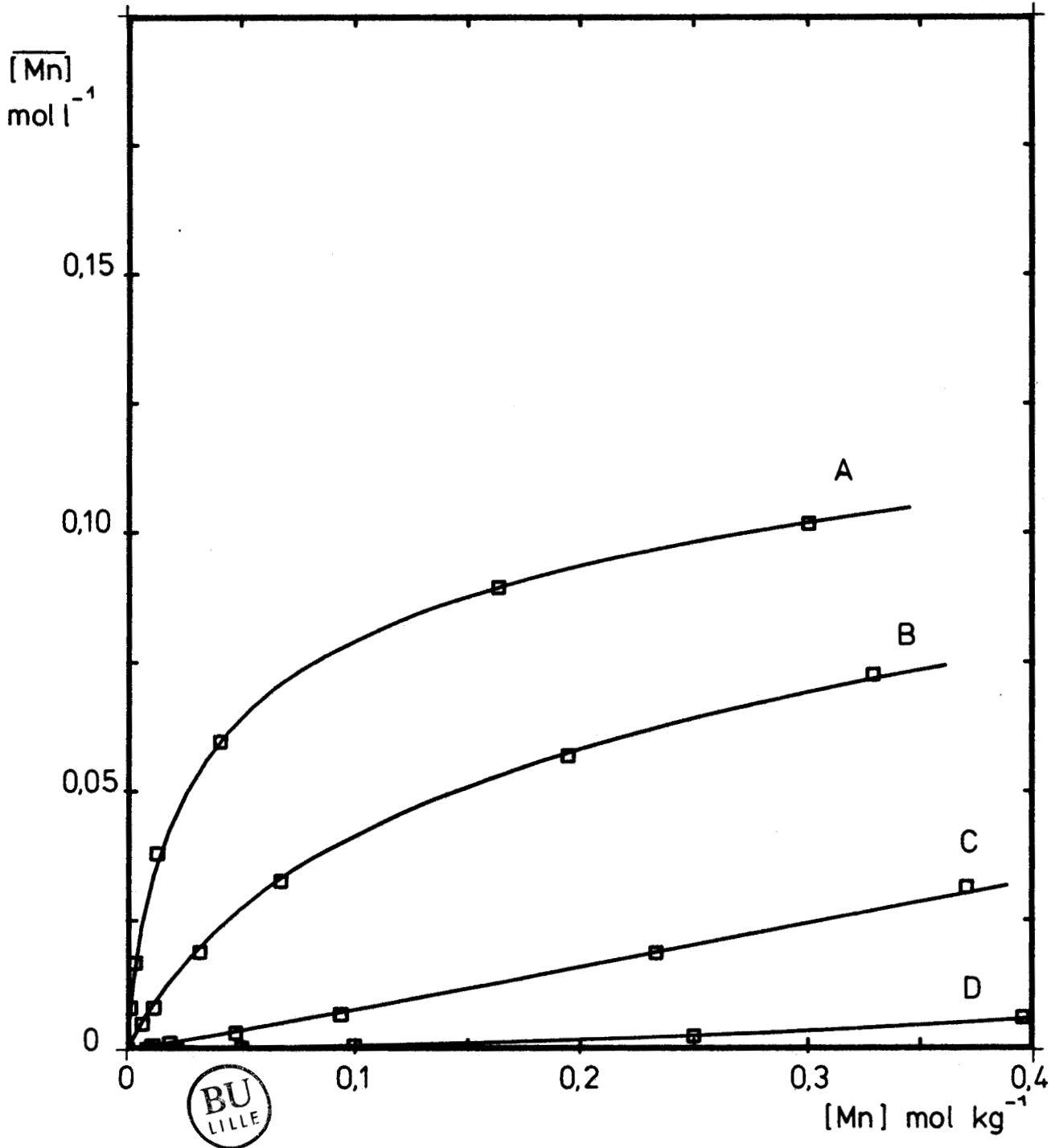


Figure 4.15. Isothermes de partage du manganèse en milieu  $\text{NiCl}_2$  avec  $\text{TIOA} = 0,386 \text{ M}$  et  $\bar{v}/v = 1$ .

A :  $[\text{NiCl}_2] = 3,65 \text{ m}$  ; B :  $[\text{NiCl}_2] = 2,65 \text{ m}$

C :  $[\text{NiCl}_2] = 1,70 \text{ m}$  ; D :  $[\text{NiCl}_2] = 0,90 \text{ m}$

Modèle constitué des espèces rassemblées en tableau 4.E.

a déjà fait l'objet d'études [28] , [8] . Pour modéliser les isothermes expérimentales relatives au cuivre en milieu  $\text{NiCl}_2$ , nous adopterons la même démarche que pour le métal précédent.

### 1. Les chlorocomplexes du cuivre

Il ressort des nombreux travaux recensés par la littérature à ce sujet, que ces complexes sont au nombre de quatre, et qu'ils ont la même stoechiométrie que ceux du cobalt, soit  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , [29] , [30] , [31] , [32] , [33] . En ce qui concerne les constantes de stabilité de ces complexes, nous baserons sur les valeurs obtenues par HELGESON [32] . Cependant, l'affinement des constantes des espèces prédominantes  $\text{CuCl}^+$  et  $\text{CuCl}_2$  est indispensable.

### 2. Les coefficients d'interaction

La valeur des tables est adoptée pour  $B_{\text{Cu}}^{\text{Cl}}$ , et le coefficient d'interaction mixte conservera la même valeur que dans le cas du manganèse.

### 3. Résultats des affinements

Si le modèle que nous avons finalement retenu est assez semblable à celui des autres métaux Mn et Co, il comporte tout de même une particularité au niveau de l'hydratation des chlorocomplexes. En effet, l'ajustement des données expérimentales s'est avéré meilleur en considérant que le cuivre, en solution aqueuse, reste hexacoordiné, c'est-à-dire qu'il n'y a pas, comme dans le cas du cobalt, de changement du nombre de coordinations. Ce modèle (tableau 4.F) conduit à une modélisation acceptable des isothermes de partage du cuivre en milieu  $\text{NiCl}_2$  (figure 4.16).

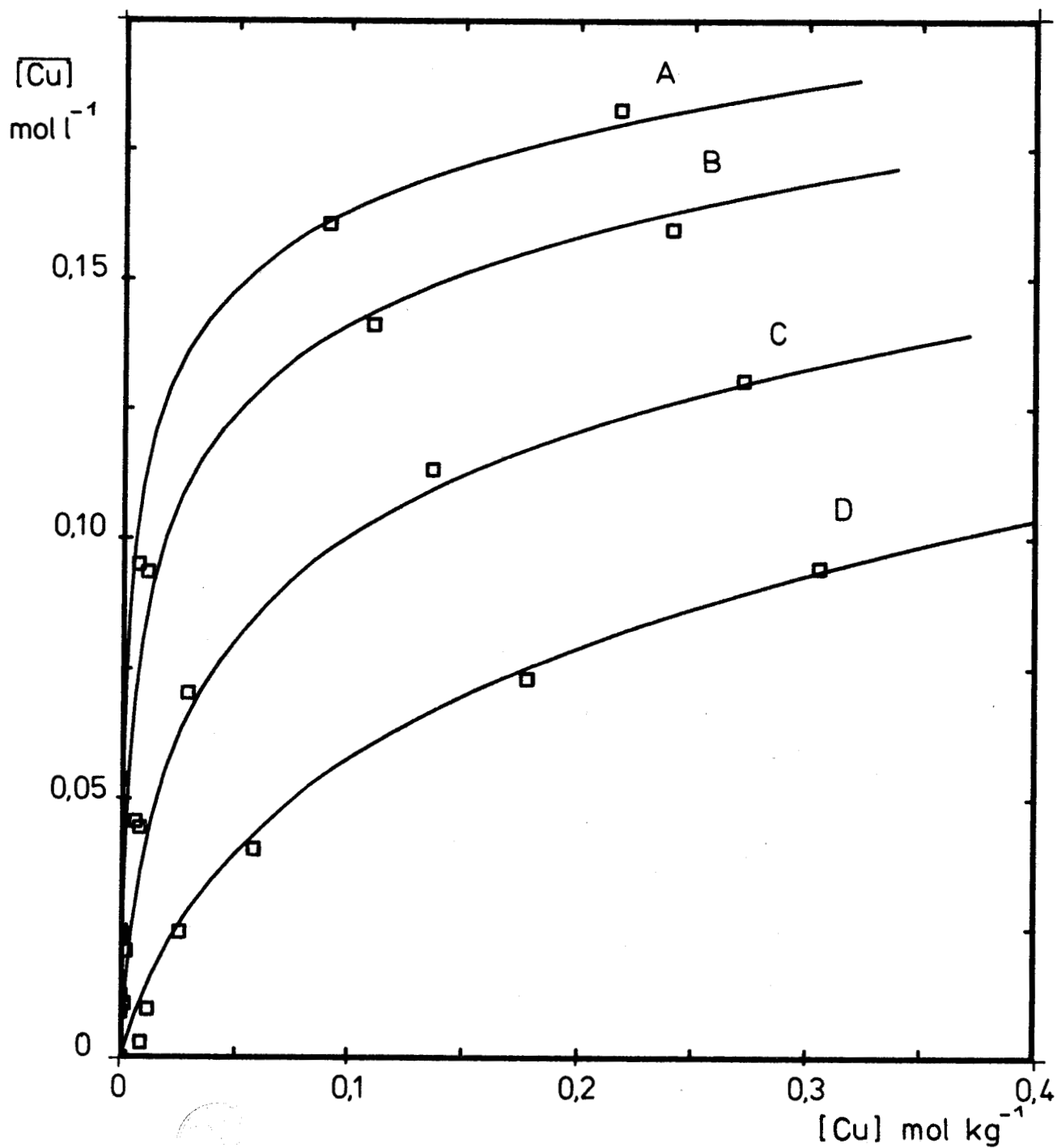


Figure 4.16. Isothermes de partage du cuivre en milieu  $\text{NiCl}_2$  avec  $\text{TIOA} = 0,385 \text{ M}$  et  $\bar{v}/v = 1$ .  
A :  $[\text{NiCl}_2] = 3,65 \text{ m}$  ; B :  $[\text{NiCl}_2] = 2,65 \text{ m}$   
C :  $[\text{NiCl}_2] = 1,70 \text{ m}$  ; D :  $[\text{NiCl}_2] = 0,90 \text{ m}$   
Espèces considérées rassemblées dans le tableau 4.F.

$R_3\text{NHCl}$	$\text{Cu}^{++}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ni}^{++}$	$\text{H}_2\text{O}$	ESPECES	$\text{Log } \beta_T (30)$
0	1	1	0	-1	$\text{CuCl}^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,20 (0,17)
0	1	2	0	-2	$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-0,28 (2,23)
0	1	3	0	-3	$\text{CuCl}_3^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-2,29
0	1	4	0	-4	$\text{CuCl}_4^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4,59
1	1	2	0	-7	$(R_3\text{NHCl})\text{CuCl}_2$	-0,04 (0,68)
2	1	2	0	-8	$(R_3\text{NHCl})_2\text{CuCl}_2$	1,79 (0,85)
3	1	2	0	-9	$(R_3\text{NHCl})_3\text{CuCl}_2$	2,27 (0,70)
Coefficients d'interaction		$B_{\text{Cu}}^{\text{Cl}} = 0,0654$ $B_{\text{Ni}}^{\text{Cl}} = 0,1283$ ; $B_{\text{Ni}}^{\text{CuCl}} = 0,01$				

Tableau 4.F . Modèle retenu pour l'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu  $\text{NiCl}_2$  (  $\sigma$  = déviation standard ).



## VI - AUTRES SIMULATIONS

Les modèles représentatifs du partage de chacun des métaux, auxquels nous avons abouti , nous permettent dès à présent un certain nombre de prévisions.

### 1. Changement du sel de fond

On peut envisager le calcul des isothermes du cobalt que l'on obtiendrait pour un sel de fond autre que  $\text{LiCl}$  et  $\text{NiCl}_2$  (figure 4.17). Toutefois, il est impératif de se limiter, pour cette simulation, aux cations qui sont chimiquement inertes vis à vis de l'extractant, ce qui n'est pas le cas de  $\text{HCl}$  par exemple. En effet, au delà d'une certaine concentration en chlorure, on

$R_3NHCl$	Co <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>++</sup>	H <sub>2</sub> O	ESPECES	Log $\beta_T$
0	1	0	0	0	1	0	-1	CoCl <sup>+</sup> .5H <sub>2</sub> O	-0,34
0	1	0	0	0	2	0	-4	CoCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-3,24
0	1	0	0	0	3	0	-5	CoCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	-6,07
0	1	0	0	0	4	0	-6	CoCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-8,64
2	1	0	0	0	2	0	-8	$(R_3NHCl)_2CoCl_2$	-0,81
3	1	0	0	0	2	0	-9	$(R_3NHCl)_3CoCl_2$	-0,03
0	0	1	0	0	1	0	-1	MnCl <sup>+</sup> .5H <sub>2</sub> O	-0,42
0	0	1	0	0	2	0	-4	MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-1,95
0	0	1	0	0	3	0	-5	MnCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	-6,43
2	0	1	0	0	2	0	-8	$(R_3NHCl)_2MnCl_2$	-1,73
3	0	1	0	0	2	0	-9	$(R_3NHCl)_3MnCl_2$	-0,88
0	0	0	1	0	1	0	-1	CuCl <sup>+</sup> .5H <sub>2</sub> O	1,20
0	0	0	1	0	2	0	-2	CuCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	-0,28
0	0	0	1	0	3	0	-3	CuCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	-2,29
0	0	0	1	0	4	0	-4	CuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> .4H <sub>2</sub> O	-4,59
1	0	0	1	0	2	0	-7	$(R_3NHCl)CuCl_2$	-0,04
2	0	0	1	0	2	0	-8	$(R_3NHCl)_2CuCl_2$	1,79
3	0	0	1	0	2	0	-9	$(R_3NHCl)_3CuCl_2$	2,27

Coefficients d'interaction : M = Co, Cu, Mn

$B_{Co}^{Cl} = 0,1016$	$B_{Mn}^{Cl} = 0,0869$	$B_{Cu}^{Cl} = 0,0654$	$B_{Ni}^{Cl} = 0,1039$	$B_H^{Cl} = 0,1433$
$B_{CoCl}^{MnCl} = 0,0942$	$B_{CuCl}^{CoCl} = 0,0835$	$B_{MnCl}^{CuCl} = 0,0761$	$B_H^{MCl} = 0,1139$	$B_{Ni}^{MCl} = 0,0942$



Tableau 4.G . Modèle de représentation de la coextraction des trois métaux cobalt, cuivre et manganèse en milieu NiCl<sub>2</sub> .



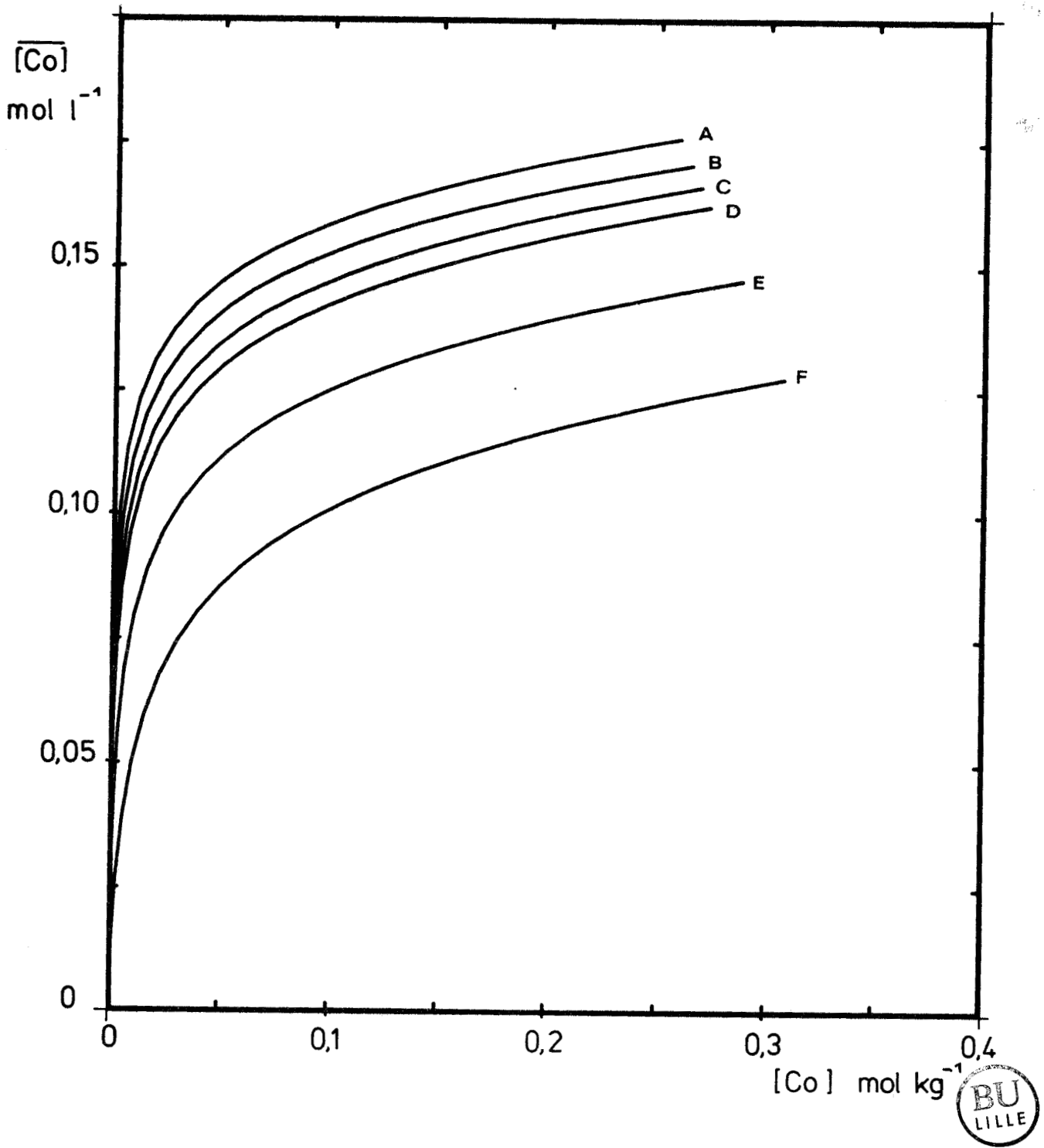


Figure 4.17. Isothermes de partage du cobalt calculées dans différents milieux avec  $\overline{[Co]} = 8m$  et  $\overline{v}/v = 1$ .

A : LiCl ( $B_{Li}^{Cl} = 0,1283$ )	; D : CaCl <sub>2</sub> ( $B_{Ca}^{Cl} = 0,0948$ )
B : AlCl <sub>3</sub> ( $B_{Al}^{Cl} = 0,1089$ )	; E : NaCl ( $B_{Na}^{Cl} = 0,0574$ )
C : NiCl <sub>2</sub> ( $B_{Ni}^{Cl} = 0,1039$ )	; F : KCl ( $B_{K}^{Cl} = 0,0240$ )

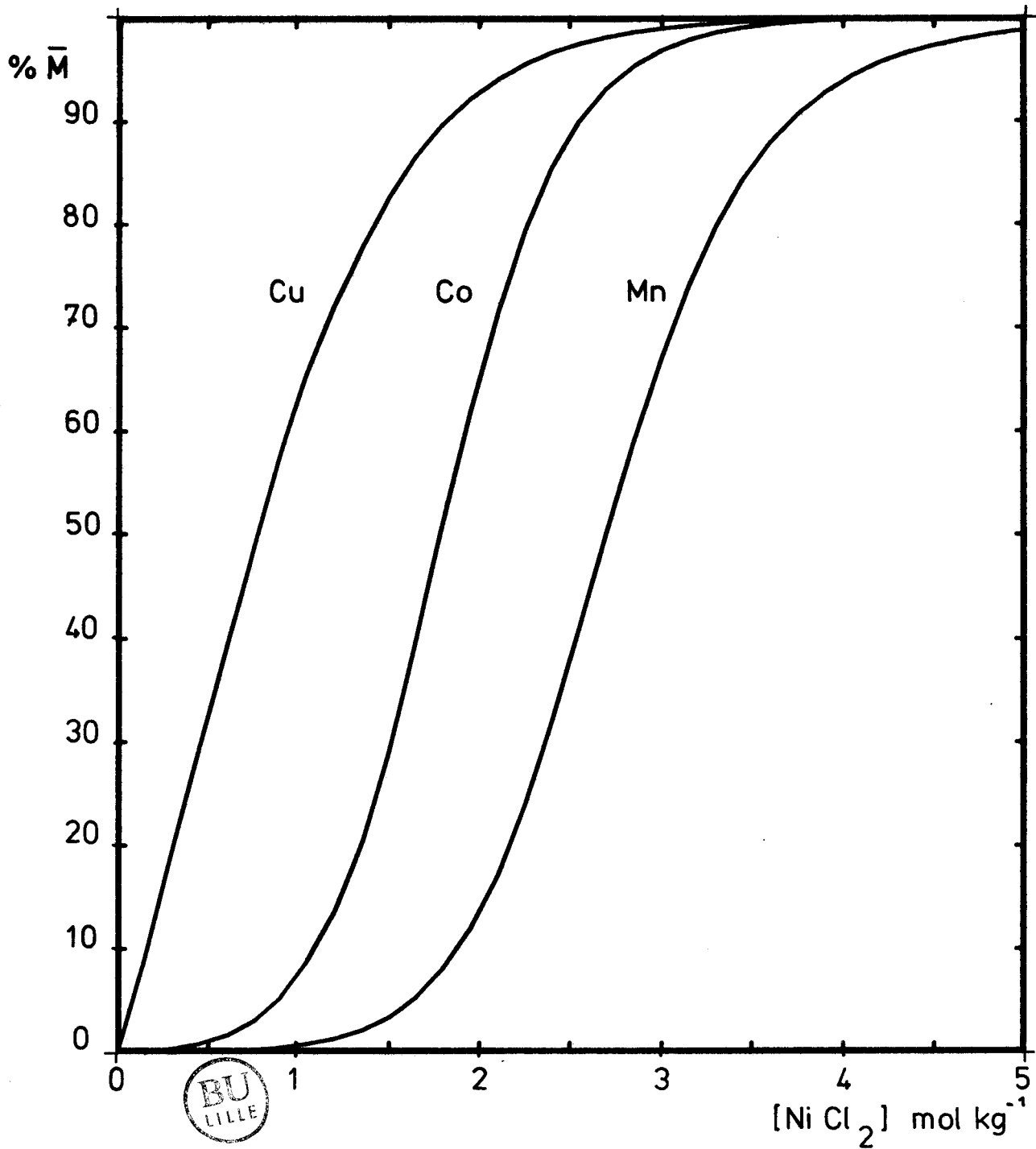


Figure 4.18. Evolution du pourcentage d'extraction du cuivre, du cobalt et du manganèse, en fonction de la concentration en  $\text{NiCl}_2$ .

$\text{TIOA} = 0,372 \text{ M}$  ;  $[\text{M}]_{\text{T}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  ;  $\bar{v}/v = 1$ .

observe une diminution de l'efficacité de l'extraction du cobalt [1] , [2] , [5] , que l'on explique par une compétition entre  $H^+$  et  $Co^{2+}$  vis à vis de l'amine, vraisemblablement due à la formation d'un ion  $HCl_2^-$  [7] , [24] .

Les milieux qui interviennent dans cette simulation, à niveau chlorure de 8 m, ont été sélectionnés d'après les indications de SEELEY et MOORE [5] . Aucun d'entre eux n'est extrait par les chlorhydrates d'amines tertiaires.

Il apparaît que l'efficacité de l'extraction est ordonnée par le coefficient d'interaction principal du sel de fond, à valence égale du cation. En réalité, une telle simulation n'indique qu'une tendance du comportement. En effet, pour tirer parti quantitativement de ces résultats plutôt inattendus quant à l'importance du rôle du "counter-ion", il aurait été nécessaire d'effectuer des expérimentations complémentaires dans des conditions extrêmes (milieu KCl) de façon à cerner convenablement les paramètres que sont ici les coefficients d'interaction.

Mais, si celui du sel de fond revêt une importance primordiale, la charge du cation a une influence moindre mais tout de même existante. Des simulations complémentaires non représentées ont montré qu'à concentration et coefficients égaux, il existe une légère différence entre les isothermes calculées avec un cation monovalent, divalent ou trivalent.

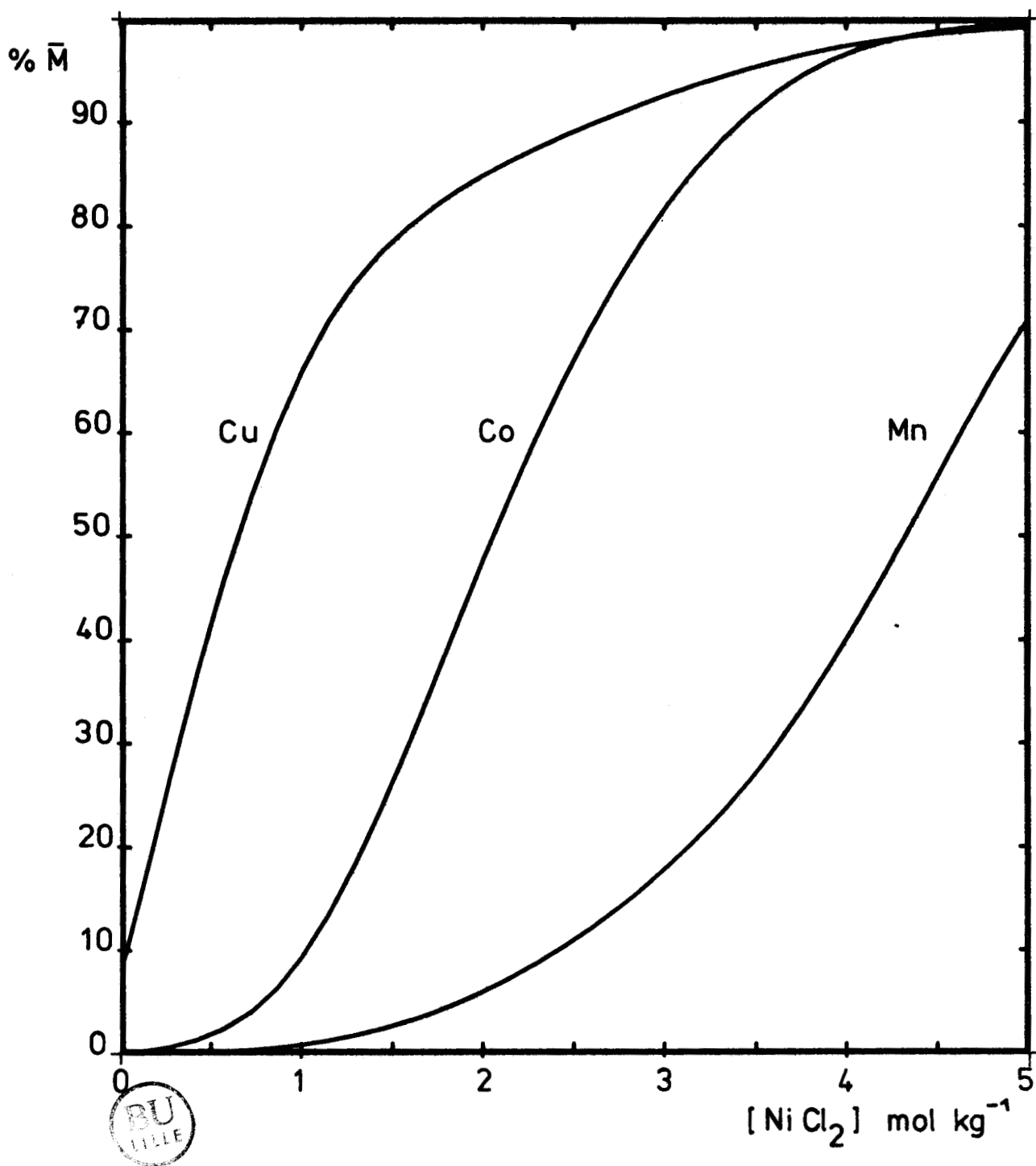
## 2. Evolution de l'efficacité d'extraction avec le niveau chlorure

La figure 4.18 représente, pour les trois métaux Cu, Co, Mn, leur pourcentage d'extraction individuel, lorsque le niveau chlorure apporté par  $NiCl_2$  varie. Le rapport  $\bar{v}/v$  est ici de 1. Il apparaît que le partage du métal en faveur de la phase organique évolue dans l'ordre suivant :  $Cu > Co > Mn$ , ordre qui était prévisible à l'examen des isothermes expérimentales.

Le comportement du cuivre à faible niveau chlorure se particularise par l'absence apparente de point d'inflexion. Ceci laisse présager d'une séparation aisée du cobalt et du manganèse, puisqu'à  $[Cl^-] = 3 m$ , le cuivre est extrait à 83 % environ, le cobalt à 18 % et le manganèse à 4 %. Naturellement, les chiffres inverses sont à attendre d'une réextraction.

D'autre part, pour cette concentration en métal de  $5.10^{-3}$  mole  $kg^{-1}$ , il est difficile d'extraire la totalité du manganèse même à fort niveau chlorure.

Les figures 4.19 et 4.20 illustrent l'effet du rapport des phases sur le pourcentage de l'extraction simultanée des trois métaux  $Co(0,12 \text{ molkg}^{-1})$ ,  $Mn(10^{-3} \text{ molkg}^{-1})$ ,  $Cu(2.10^{-3} \text{ molkg}^{-1})$  d'une solution de  $NiCl_2$  de concentration



**Figure 4.19.** Evolution du pourcentage d'extraction du cuivre, du cobalt et du manganèse, simultanément présents, en fonction de la concentration en  $\text{NiCl}_2$ .  
[Cu]<sub>T</sub> =  $2 \cdot 10^{-3}$  m ; [Co]<sub>T</sub> = 0,12 m ; [Mn]<sub>T</sub> =  $10^{-3}$  m  
TIOA = 0,372 M ;  $\bar{v}/v = 1$ .  
Modèle de calcul rassemblé dans le tableau 4.G.

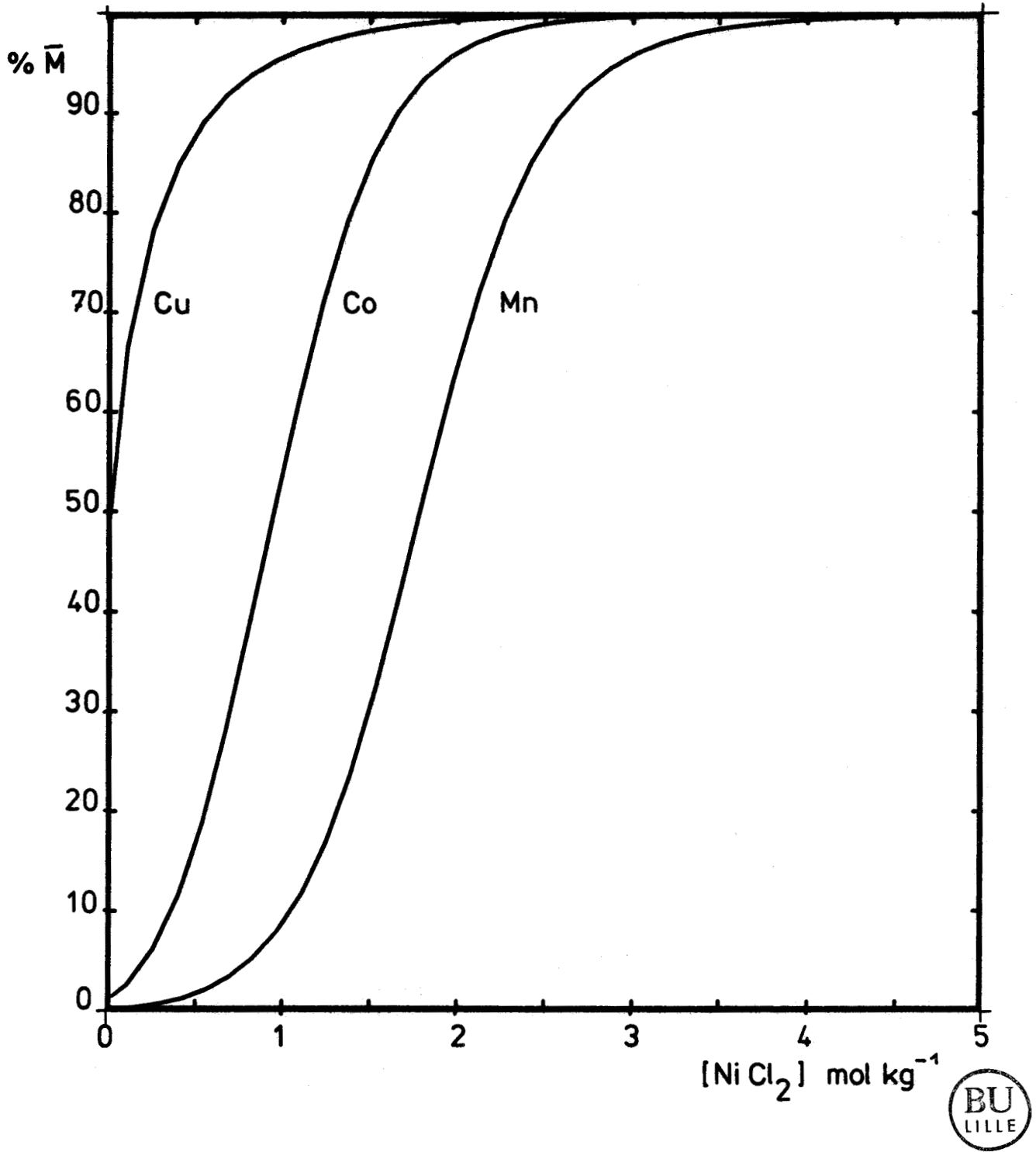


Figure 4.20. Mêmes tracés que la figure 4.19 , avec  $\bar{v}/v = 10$



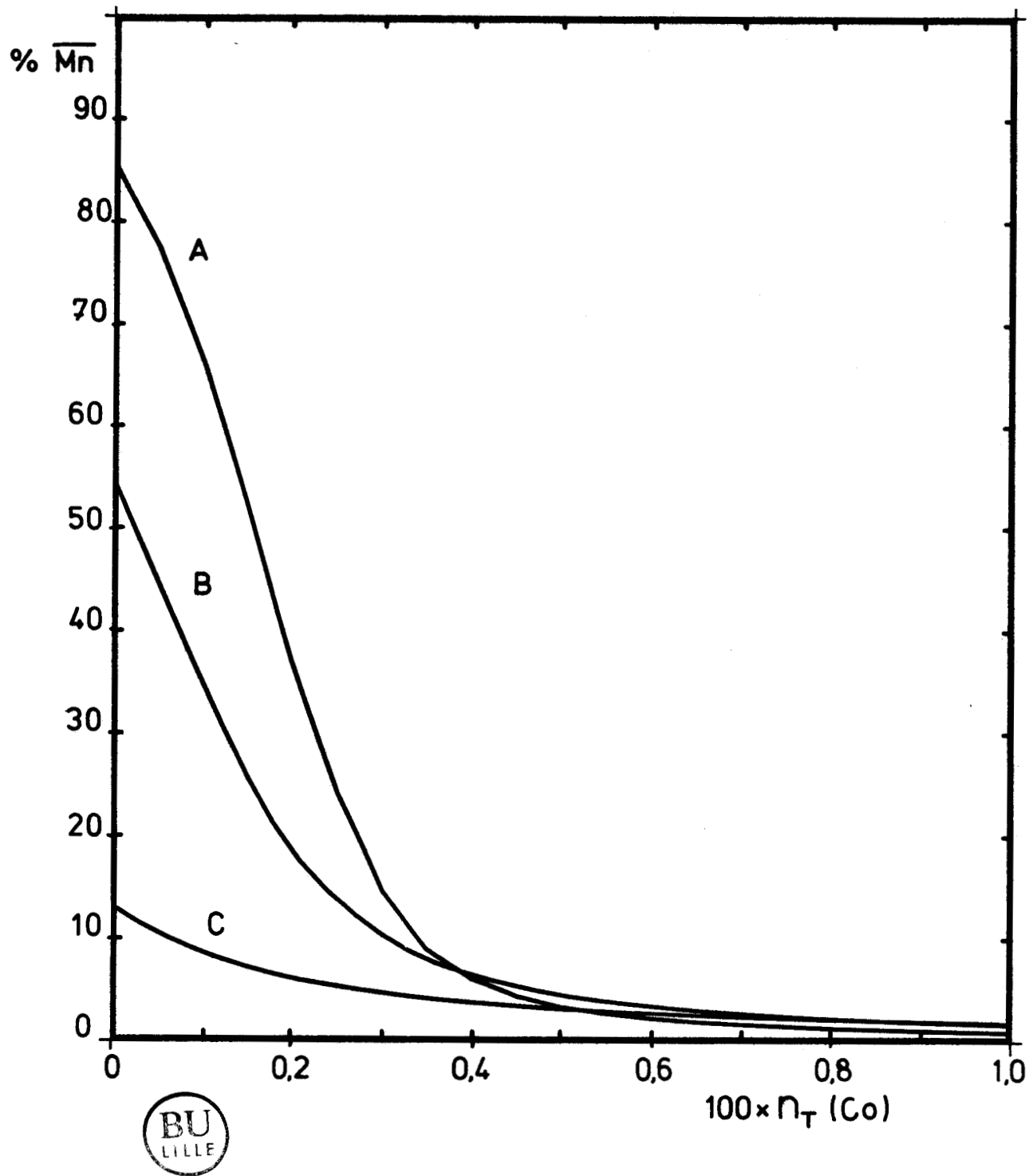


Figure 4.21. Evolution du pourcentage d'extraction du manganèse en fonction du nombre de moles de cobalt présent.

$TIOA = 0,372 \text{ M}$  ;  $\bar{v}/v = 1$  ;  $[Mn]_T = 0,05 \text{ m}$

Niveau chlorure imposé par  $NiCl_2$  .

A :  $[NiCl_2] = 4 \text{ m}$  ; B :  $[NiCl_2] = 3 \text{ m}$  ; C :  $[NiCl_2] = 2 \text{ m}$

croissante. On remarque qu'un rapport  $\bar{v}/v$  10 fois plus grand permet de conserver la même efficacité à un niveau chlorure 2 fois plus faible. Si l'on ne peut extraire plus de 35 % de manganèse à  $[Cl^-] = 8 \text{ m}$  pour  $\bar{v}/v = 1$ , on en récupère la totalité pour  $\bar{v}/v = 10$ .

### 3. Evolution du partage du manganèse avec l'ajout de cobalt

Nous simulons en figure 4.21 le comportement d'un système biphasé dans lequel la phase organique contient initialement  $0,05 \text{ mole l}^{-1}$  de manganèse et où le niveau chlorure de la phase aqueuse est imposé par  $NiCl_2$ . Lorsque l'on ajoute progressivement du chlorure de cobalt, le manganèse est déplacé de la phase organique par les espèces du cobalt dont la stabilité est supérieure.

## VII - CONCLUSION

Il est incontestable qu'un très net progrès ait été réalisé depuis les essais de modélisation basés sur un modèle chimique (Chapitre I, figure I.6). Si du point de vue fondamental, ils sont attribuables à l'introduction d'un modèle thermodynamique, ils n'ont été possibles que par la réalisation des logiciels de simulation G.MODEX et d'affinement des paramètres inconnus AFFINEX.

Des résultats tout à fait cohérents ont été obtenus pour des solutions de composition très différente, qu'il s'agisse de la nature des ions ( $LiCl$ ,  $NiCl_2$ ) ou de leur concentration ( $2 \leq I \leq 11$ ). Ils laissent présager que des extrapolations même éloignées des conditions de détermination, seront raisonnablement envisageables. On peut également relever que, avec le système extractant considéré, c'est-à-dire en présence de tiers-solvant, plusieurs espèces sont extraites  $\overline{((R_3NHCl)_m M Cl_2)}$  avec  $m = 1, 2, 3$ ) contrairement à ce qui était habituellement admis.

Les quelques simulations prévisionnelles qui font l'objet des figures (4.17 à 4.21) ne sont en réalité que des exemples tout à fait hypothétiques, construits à partir du modèle complet (tableau 4.G). Elles mettent en valeur la fonction de prospection à laquelle est destiné le G.MODEX. Ce logiciel offre en effet toutes les possibilités pour modifier à volonté les variables opératoires telles que les volumes des phases où les concentrations des constituants.

Cependant, quelques réserves doivent être émises quant à la réalité et donc à la fiabilité des modèles auxquels nous ont conduit les affinements des isothermes de partage.

Elles sont de différents ordres et concernent :

- l'utilisation d'un extractant non purifié, pour se plier aux conditions industrielles
- l'hypothèse simplificatrice concernant les coefficients d'interaction faisant intervenir les complexes, aucune théorie n'existant à l'heure actuelle dans ce domaine.
- l'imperfection du modèle pour le calcul de l'activité de l'eau
- les corrélations importantes existant entre certains paramètres (coefficients d'interaction et constantes de stabilité des complexes peu stables). L'introduction de paramètres affectés d'incertitudes importantes et ne pouvant être affinés peuvent déprécier le modèle. A ce titre, nous avons particulièrement souffert d'un manque de déterminations fiables concernant les chlorocomplexes en phase aqueuse.
- l'abandon de certains équilibres concernant le système extractant (déshydratation, condensation, dissociation)
- la non prise en compte des coefficients d'activité en phase organique.

Toutes ces imperfections peuvent être facilement corrigées moyennant des investigations complémentaires ou des retouches aux programmes, qui ne sont nullement à remettre en cause.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.R. SELMER-OLSEN Acta Chemica Scandinavica,(1966) 20,1621
- [2] T. SATO J. Appl. Chem. (1966) 16, 305
- [3] C. HANSON "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction" Pergamon Press  
Ch. II, p. 15.
- [4] P.T. BROOKS, J.B.ROSENBAUM, Bureau of Mines. Report of investigations 6159.  
United States department of the interior ( 1963 ).
- [5] F.G. SEELEY et D.J. CROUSE,Journal of Chemical and Engeneering data,(1966)  
11, 424.
- [6] E.L. SMITH, J.E. PAGE, J. Soc. Chem. Ind. (1948) 67, 48.
- [7] M.L. GOOD, S.E. BRYAN, F.F. HOLLAND Jr., G.J. MAUS, J. Inorg. Nucl. Chem .  
(1963), 25, 1167.
- [8] T. SATO, K. ADACHI, J. Inorg. Nucl. Chem.(1969), 31, 1395.
- [9] E. Sh. IOFFE, L.V. DUSHKINA, TSVESTNYE MET. (1965), 38.
- [10] S. LINDENBAUM, G.E. BOYD, J. Amer. Chem. Soc. (1963), 67, 1238.
- [11] L.I. KATZIN, E. GEBERT, J. Am. Chem. Soc. (1950), 72, 5464.
- [12] N.S. GILL, R.S. NYHOLM, J. Chem. Soc. (1959), 3997.
- [13] L.A. BROMLEY, AIChE Journal, (1973), 19, 313.
- [14] R.A. ROBINSON, R.A. STOKES, "Electrolyte Solutions", Butterworths (1959),  
2<sup>nd</sup> Ed.
- [15] J.N. RODDY, C.F. COLEMAN, J. Inorg. Nucl. Chem.(1969) 31, 3599.
- [16] U. BERTOCCHI, G. ROLANDI, J. Inorg. Nucl. Chem.(1961) 23, 323.
- [17] A.D. NELSON, J.L. FASCHING, R.L. Mc DONALD, J. INorg. Nucl. Chem.(1965) 27, 439.
- [18] E. HÖGFELDT, F. FREDLUNG, Transactions of the Royal Institute of Technology.  
Stockolm (1961), n° 226.
- [19] F. ORLANDINI, P.R. DANESI, S. BASOL, G. SCIBONA, Solvent Extraction Chemistry  
North Holland. Amsterdam (1967), p. 408.

- [20] G. MARKOWITS, A.S. KERTES, Solvent Extraction Chemistry, North Holland. Amsterdam (1967) p.390.
- [21] A.S. KERTES, Y.E. HABOUSHA, J. Inorg. Nucl. Chem.(1963) 25, 1531.
- [22] J.J. BUCHER, R.M. DIAMOND, J. Phys. Chem. (1965) 69, 1565.
- [23] T. KOJIMA, H. FUKUTOMI, H. KAKIHANA. Journal of Nucl. Sc. and Tech. (1969) 6, 81.
- [24] W. GERRARD, H.R. HUDSON, Proc. Chem. Soc. (1961) 467.
- [25] D.F.C. MORRIS, E.L. SHORT J. Inorg. Nucl. Chem.(1961) 5148.
- [26] M. VERHAEGE, F. LEYSEN, A. VANPETEGHEM, Metallurgical Extraction Processes... Congrès ISEG (1983)
- [27] F. LEYSEN, A. VAN PETEGHEM, Proc. Oslo. Symp on ion exchange and solvent extraction,(1982) II.36.
- [28] M. LOGEAT, G. MANKOWSKI, J. MOLINIER, M. LENZI, Hydrometallurgy (1982) 9, 105.
- [29] Mc DONALD, T.I. UDOVIC, J.A. DUMESIC, S.M. LANGER, Hydrometallurgy (1984) 13, 125.
- [30] M.J. SCHWING-WEIL, Bull. Soc. Chim. France,(1973) 3, 823.
- [31] M.A. KHAN, M.S. SCHWING WEIL, Inorg.Chem.(1976), 15, 2202.
- [32] H.C. HELGESON,American Journal of Sciences (1969), 267, 729.
- [33] D.F.C. MORRIS, E.L. SHORT,J. Inorg. Nucl. Chem.(1962) 2672.
- [34] J. BIZOT, B. TREMILLON,Bull. Soc. Chim. France (1959), 122.
- [35] R.H. HERBER, J.W. IRVINE Jr., J. Amer. Chem. Soc. (1956), 78, 905.
- [36] M.C. COGNET, H. RENON, Hydrometallurgy , (1976), 2, 265

**CHAPITRE V**

**CALCUL DES INSTALLATIONS D'EXTRACTION**

**LIQUIDE-LIQUIDE A CONTRE COURANT**

Les opérations d'extraction par solvant pratiquées en hydrométallurgie se déroulent la plupart du temps dans des contacteurs à étages séparés dans lesquels les phases immiscibles circulent à contre courant. Le souci constant d'amener l'installation à son efficacité maximale exige la maîtrise des paramètres fondamentaux que sont le nombre d'étages, leur agencement, les débits des phases et enfin leur composition.

En supposant que chaque étage se comporte en étage théorique, c'est-à-dire que les phases en sortent à l'équilibre, le calcul des installations s'appuie généralement sur la construction graphique de Mac Cabe et Thiele. Rappelons qu'elle permet l'obtention des concentrations finales à la sortie des étages, connaissant les débits des phases, la composition de l'alimentation, ainsi que l'isotherme de partage du métal considéré. Cependant, cette méthode n'est applicable commodément que dans des cas très simples. Elle devient rapidement inextricable au-delà d'un système binaire ou dès lors que les isothermes évoluent d'un étage à l'autre, ce qui se rencontre dans l'extraction compétitive de plusieurs métaux ou lorsque la force ionique varie.

Afin de suppléer aux limitations des méthodes graphiques, nous proposons un logiciel, INSTALLEX, dont l'objectif est le calcul de la composition des solutions sortant d'une installation de complexité quelconque. Architecturé autour du sous-programme GMODEX, le calcul des concentrations à l'équilibre est basé sur le modèle thermodynamique du chapitre II qui a donné pleinement satisfaction dans ses différentes applications.

Le principe de calcul des assemblages d'étages théoriques en contre-courant, est connu et appliqué de longue date aux opérations de distillation. Mais faute de modèle valable pour représenter les données à l'équilibre, il n'existe pas, à notre connaissance de programme général permettant le traitement

de solutions d'électrolytes concentrés. En revanche, dans le domaine des solutions non-électrolytes, le calcul des extractions par solvant a été abordé par RENON [1] à partir du modèle NRTL [2] qui fait loi à l'heure actuelle. Mais s'il n'est pas directement applicable dans notre cas, la procédure de calcul reste la même et nous nous en inspirerons dans notre logiciel INSTALLEX.

Après en avoir décrit le principe et le déroulement, nous examinerons quelques applications de ce programme sur des schémas d'installations hypothétiques ou réelles. Faute de temps ou pour des raisons de confidentialité, il nous a été impossible de présenter des agencements qui répondraient à des préoccupations précises.

A. SCHEMA GENERAL D'UNE INSTALLATION

Une installation se caractérise par le nombre d'étages qu'elle comporte et les raccordements qui les lient les uns aux autres. Le terme d'étage désigne habituellement une unité physique qui comporte une entrée et une sortie pour chacune des phases et dans laquelle se réalisent les opérations de mise en contact des phases entrantes et la séparation des phases sortantes.

Afin de visualiser ces opérations, le schéma d'une unité d'extraction assez répandue, le mélangeur-décanteur, est reproduit ci-dessous.

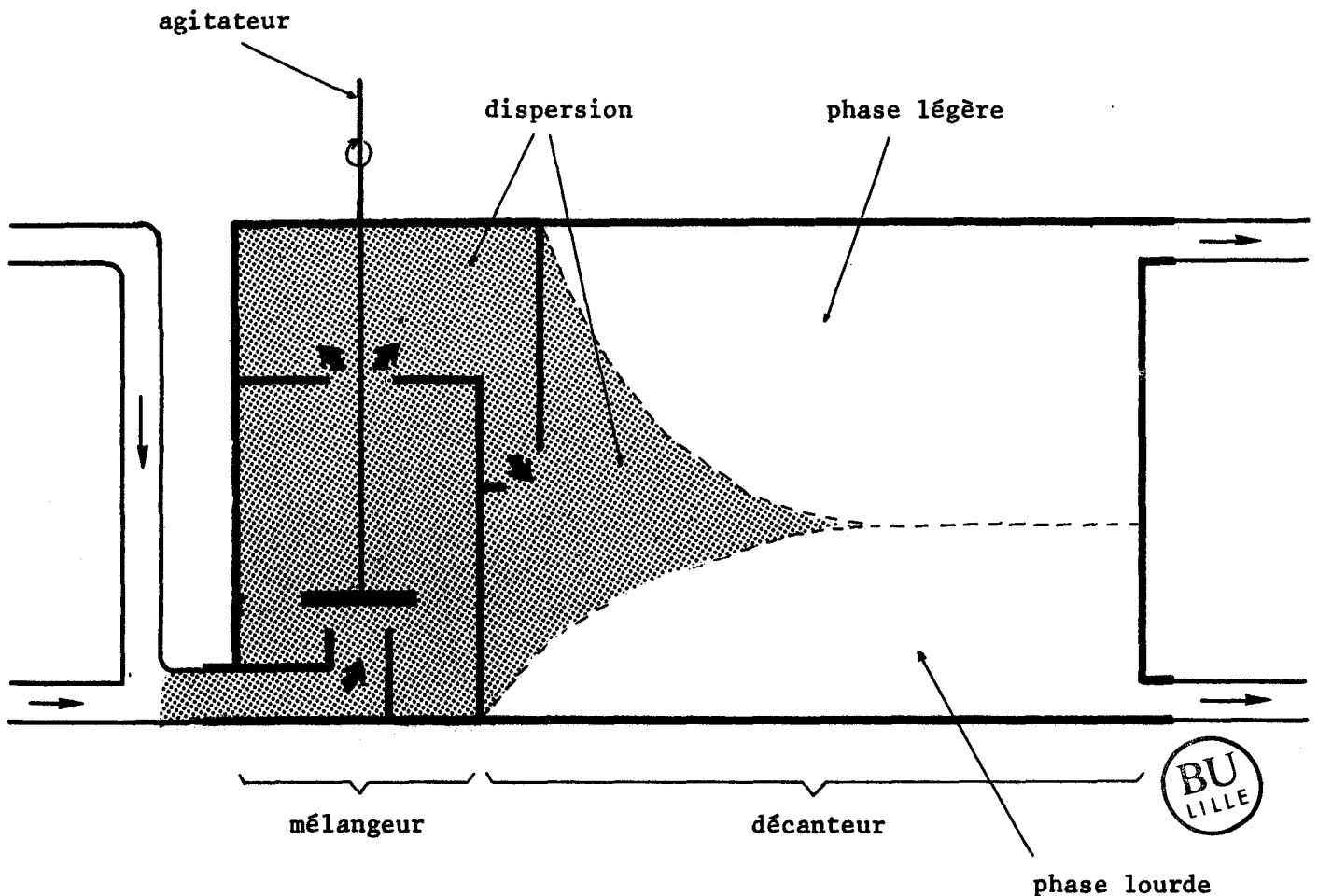
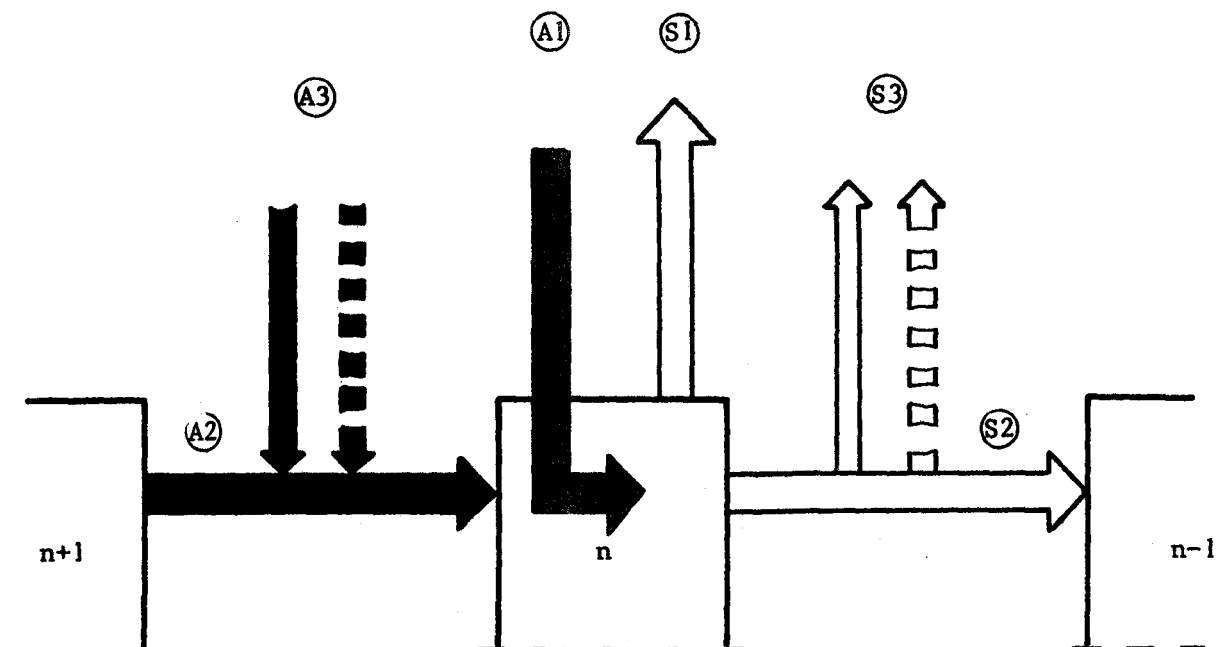


Figure 5.1 Schéma d' un mélangeur - décanteur.

Pratiquement, les installations sont constituées d'assemblages de ce type d'unités, selon des agencements qui varient avec le but recherché. Mais, pour pouvoir les traiter de façon générale quelque soit leur complexité (alimentations, soutirages, dérivations et recirculations multiples), il est indispensable d'adopter un formalisme qui est illustré par le schéma suivant, restreint à une seule des phases :



Parmi tous les flux représentés en noir, qui sont des alimentations de l'étage n, une distinction s'impose :

Ⓐ Alimentation qui provient de l'extérieur de l'installation. Sa composition et son débit sont connus.

Ⓑ Entrée interne au contre-courant, qui résulte de l'équilibre à l'étage directement en amont. Si l'on peut aisément calculer son débit, sa composition est une inconnue.

Ⓒ Les dérivations, admises en nombre illimité sont issus d'étages situés en amont ou en aval. Elles sont caractérisées par l'étage de provenance, l'étage d'entrée et leur débit.

De la même façon, on peut répartir les sorties (flèches blanches) suivant :

- ① Le soutirage qui quitte l'installation.
- ② La sortie interne qui alimente toujours l'étage en aval.
- ③ Les dérivations sortantes.

D'autre part, chaque étage est numéroté dans le sens de la progression de la phase aqueuse.

De ces conventions, il ressort que la complète définition d'une installation demande les informations suivantes :

Le nombre d'étages.

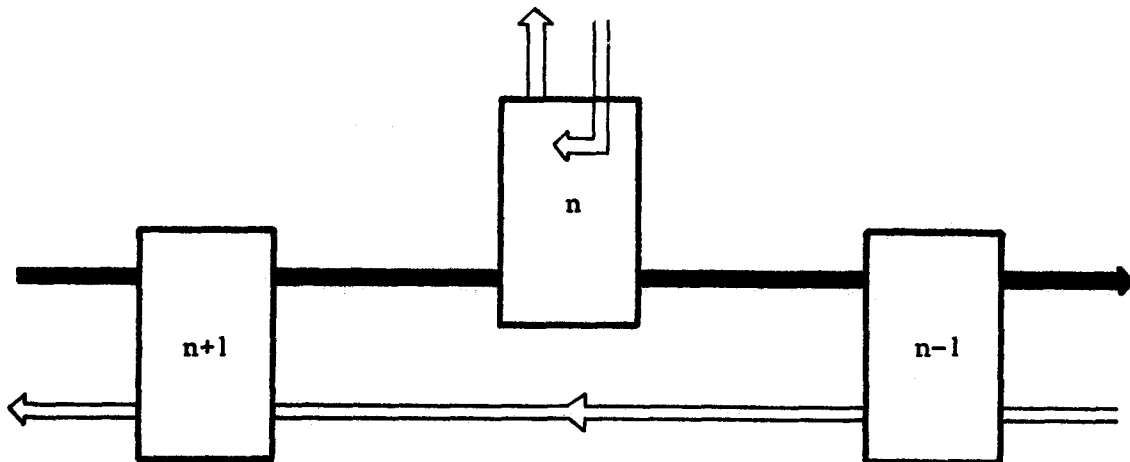
Pour chacune des deux phases :

La composition, le débit et l'étage d'entrée des alimentations extérieures.

Les débits et numéro de l'étage des soutirages

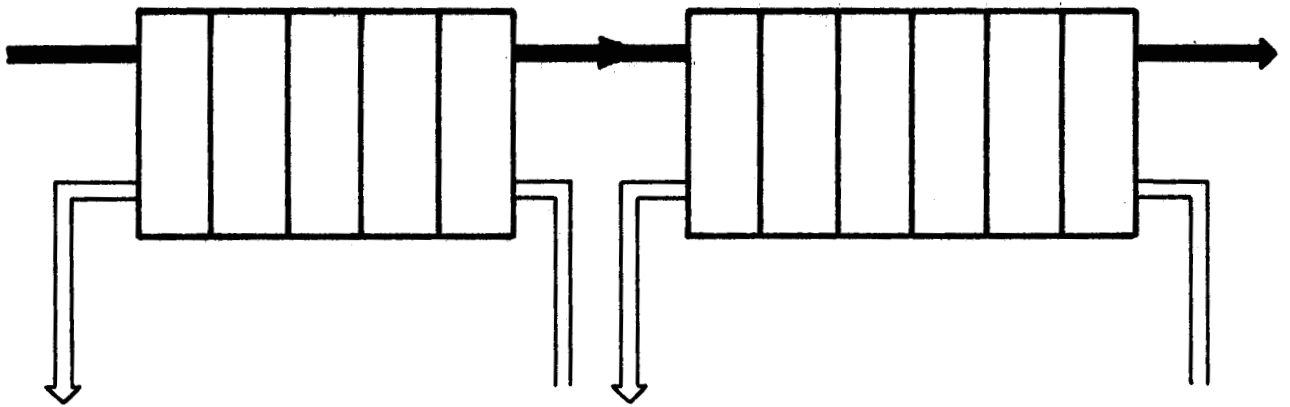
Les dérivations et leurs caractéristiques.

Il est désormais possible de représenter toutes sortes d'installations et en particulier celles dans lesquelles la circulation de l'une des phases présente une discontinuité (purge) :

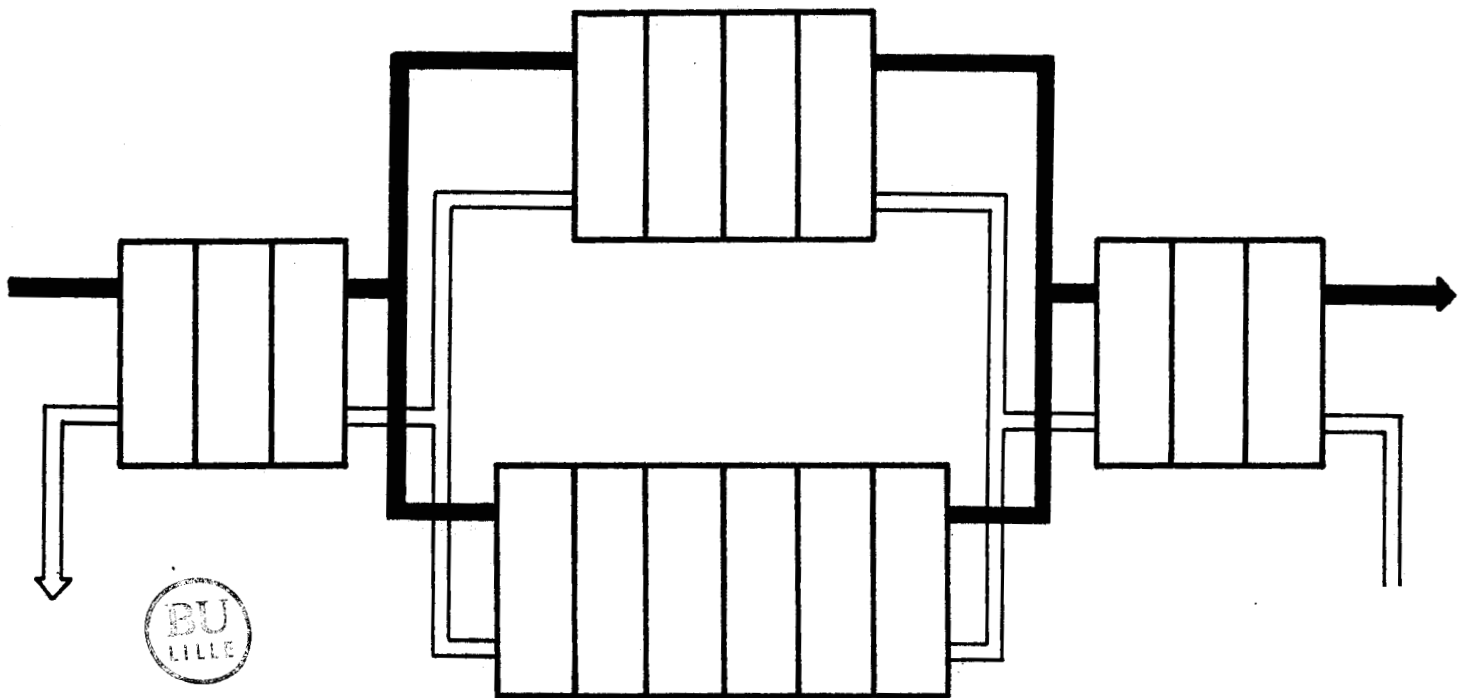


On peut également modéliser des blocs à fonctions séparées, comme les batteries d'extraction et les batteries de réextraction :





ou la mise en parallèle d'un ensemble de batteries.:



B. LES EQUATIONS DE BASE

Considérons une installation de N étages dans laquelle circulent une phase organique et une phase aqueuse, dont la composition peut-être représentée par A constituants, et dont le débit est stationnaire.

La figure 5.2 indique les différentes entrées et sorties qui affectent le débit des phases à l'étage n. Les notations représentent des débits et sont surlignées lorsqu'elles se rapportent à la phase organique. Les dérivations entrantes ou sortantes sont accompagnées de deux indices. Le premier correspond toujours à l'étage dont le débit d'entrée se trouve modifié par la dérivation et le second désigne l'étage de provenance ou de destination. Entre les débits de sortie et d'entrée des dérivations existe donc la relation :

$$(V.1) \quad \overline{DS}_{i,j} = \overline{DE}_{j,i}$$

$$DS_{i,j} = DE_{j,i}$$

Compte tenu des notations, le débit instantané des phases qui intervient dans le calcul de l'équilibre, s'écrit :

$$(V.2) \quad \begin{aligned} V &= I_n + S_n \\ \text{et } \overline{V} &= \overline{I}_n + \overline{S}_n \end{aligned}$$

1. Equations de bilan

Puisque tous les constituants obéissent aux mêmes équations de bilan, nous ne ferons pas figurer leur indice dans les relations qui suivent.  $C_n$  et  $\overline{C}_n$  désigneront respectivement la concentration totale aqueuse et organique à l'étage n du constituant courant.

Le bilan matière à l'étage n s'exprime de la façon suivante :

$$(V.3) \quad \begin{aligned} (\overline{S}_n + \overline{I}_n) \overline{C}_n + (S_n + I_n) C_n &= (\overline{A}_n \overline{C}_n^\circ + A_n C_n^\circ) + (\overline{I}_{n+1} \overline{C}_{n+1} + I_{n-1} C_{n-1}) \\ &+ \sum_{i=1}^N (\overline{DE}_{n,i} \overline{C}_i + DE_{n,i} C_i) \\ &+ \sum_{i=1}^N (\overline{DS}_{n,i} \overline{C}_{n+1} + DS_{n,i} C_{n-1}) \end{aligned}$$

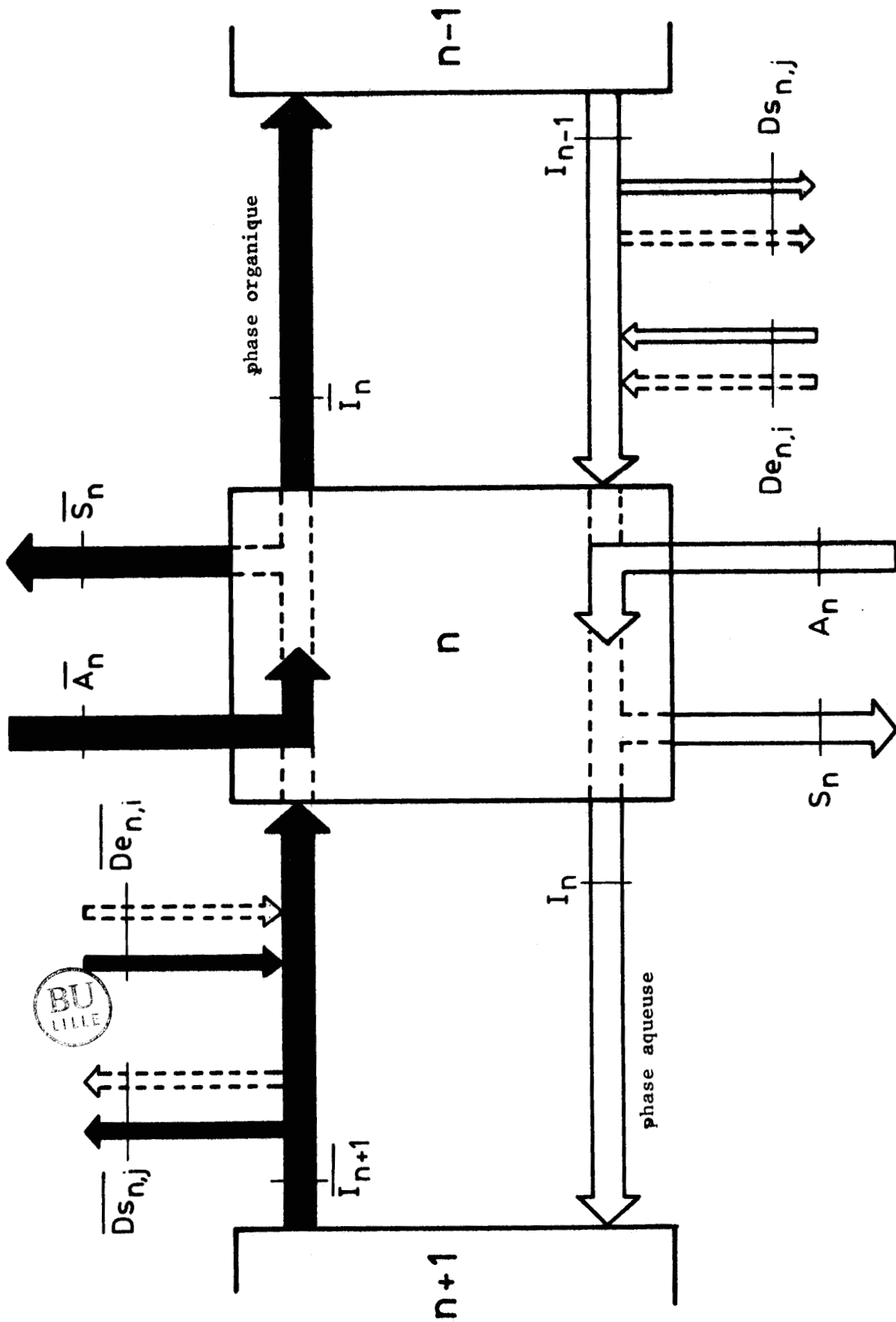


Figure 5.2 Représentation symbolique d'un étage avec ses alimentations et ses soutirages propres.

dans laquelle  $\overline{C}_n^o$  et  $C_n^o$  désignent les concentrations totales du constituant courant dans l'alimentation de l'étage n.

On appelle  $Kp_n$  le coefficient de partage à l'étage n du constituant courant.

$Kp_n$  est défini par :

$$(V.4) \quad Kp_n = \frac{\overline{C}_n}{C_n}$$

Cependant, pour tenir compte des constituants initialement définis comme constituants organiques, nous avons prévu une autre formulation du coefficient de partage qui est l'inverse de la précédente. On évite ainsi de manipuler des  $Kp$  infiniment grands lorsque  $C_n$  est quasiment nul.

Les équations qui suivent seront développées pour un constituant qui admet la représentation conventionnelle du coefficient de partage.

Si l'on introduit  $Kp_n$  dans l'équation de bilan, il advient :

$$\begin{aligned} (\overline{S}_n + \overline{I}_n) C_n Kp_n + (S_n + I_n) C_n &= \overline{A}_n \overline{C}_n^o + A_n C_n^o + \overline{I}_{n+1} Kp_{n+1} C_{n+1} + I_{n-1} C_{n-1} \\ &+ \sum_{i=1}^N (\overline{DE}_{n,i} Kp_i C_i + DE_{n,i} C_i - \overline{DS}_{n,i} Kp_{n+1} C_{n+1} - DS_{n,i} C_{n-1}) \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} (V.5) \quad \overline{A}_n \overline{C}_n^o + A_n C_n^o &= \left( \sum_{i=1}^N DS_{n,i} - I_{n-1} \right) C_{n-1} + \left( (S_n + I_n) + Kp_n (\overline{S}_n + \overline{I}_n) \right) C_n \\ &+ \left( \sum_{i=1}^N \overline{DS}_{n,i} - \overline{I}_{n+1} \right) Kp_{n+1} C_{n+1} - \sum_{i=1}^N (\overline{DE}_{n,i} Kp_i + DE_{n,i}) C_i \end{aligned}$$

On constate que cette équation se présente sous une forme linéaire par rapport aux concentrations totales à l'équilibre. L'assemblage des équations de bilan à chaque étage constitue en définitive un système linéaire de N équations mais comportant 2N inconnues puisque l'on ne connaît ni  $C_n$ , ni  $Kp_n$ .

Ce système admet la représentation matricielle

$$A = G \textcircled{N} C$$

dans laquelle G est une matrice carrée de dimension N, non symétrique, tridiagonale à laquelle viennent s'ajouter les éléments correspondants aux alimentations dérivées. L'expression explicite de ses éléments  $g_{i,j}$  est :

$$g_{n,n-1} = \sum_{i=1}^N DS_{n,i} - I_{n-1} - \overline{DE}_{n,n-1} Kp_{n-1} - DE_{n,n-1}$$

$$g_{n,n} = S_n + I_n + Kp_n (\overline{S}_n + \overline{I}_n) - (\overline{DE}_{n,n} Kp_n + DE_{n,n})$$

(V.6)

$$g_{n,n+1} = \sum_{i=1}^N \overline{DS}_{n,i} Kp_{n+1} - (I_{n+1} + \overline{DE}_{n,n+1}) Kp_{n+1} - DE_{n,n+1}$$

et pour  $j \neq n$  ,  $j \neq n+1$  ,  $j \neq n-1$

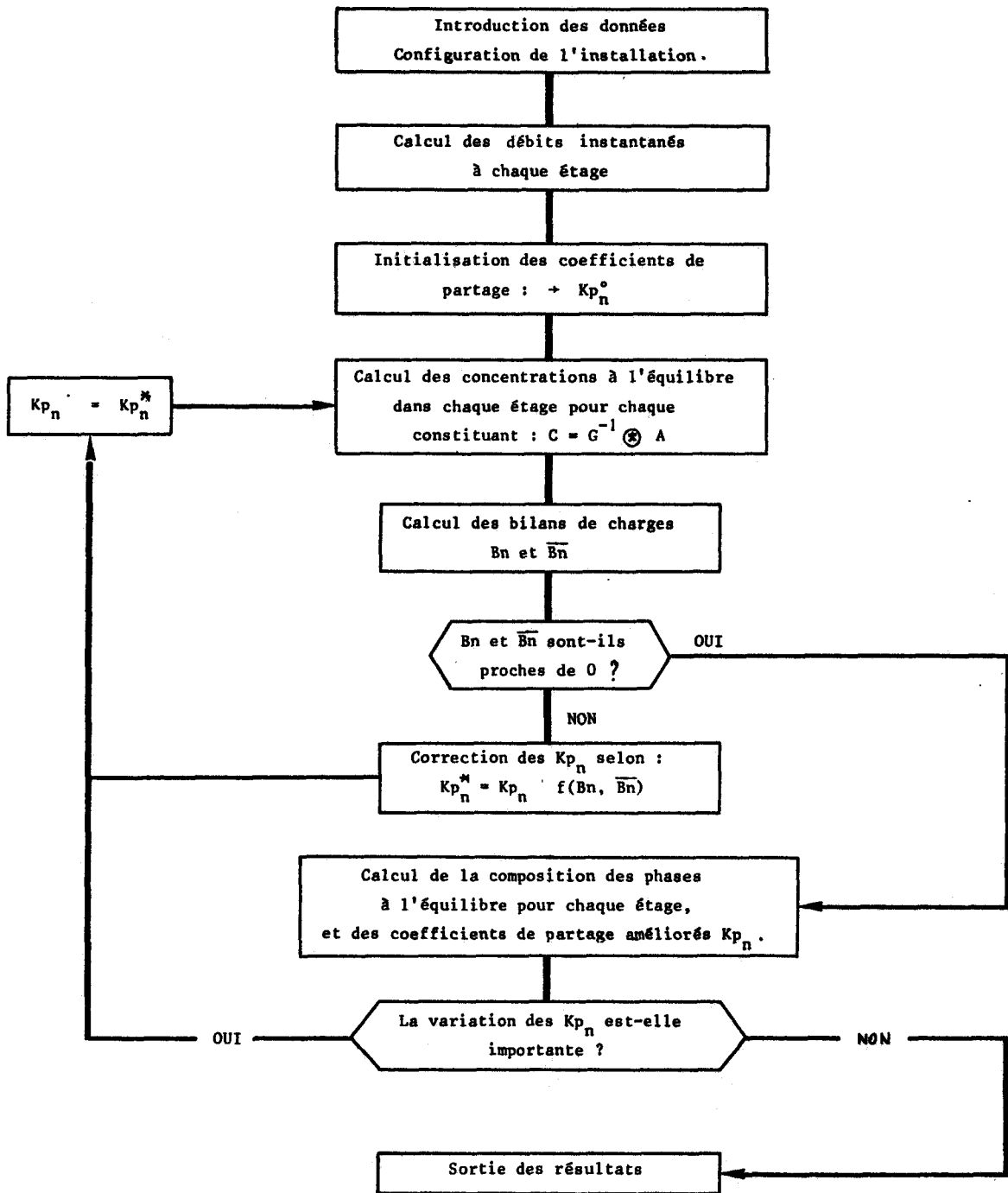
$$g_{n,j} = - \overline{DE}_{n,j} Kp_j - DE_{n,j}$$

## 2. Procédure de calcul

Afin de ramener le nombre d'inconnues à N, nous adopterons une procédure itérative visant à fixer les  $Kp_n$  et les réajuster d'un tour sur l'autre. Elle comprend un certain nombre d'étapes dont l'imbrication figure dans l'organigramme du programme.

### 2.1. Initialisation des $Kp$

A la première itération, des valeurs particulières des coefficients de partage, notées  $Kp_n^{\circ}$  sont utilisées. Pour cette initialisation on choisit de scinder l'installation en plusieurs secteurs (extraction, lavage sélectif, réextraction ...) dans lesquels les différents étages constituant un secteur auront le même  $Kp_n^{\circ}$ . Chaque secteur se comporte comme un étage unique dont les concentrations entrantes doivent être introduites. Ces dernières sont exactement connues lorsqu'elles correspondent à des alimentations, sinon on introduit des valeurs plausibles. A partir de ces concentrations entrantes G.MODEX calcule les  $Kp_n^{\circ}$ .



Organigramme du programme INSTALLEX

Evidemment le résultat final est indépendant de cette initialisation qui cependant peut jouer sur l'accélération de la convergence.

## 2.2. Calcul des concentrations totales à la sortie des étages.

Lorsque chaque élément de  $G$  a été calculé, entre autres à l'aide des  $K_p$  précédents, la matrice est inversée. L'obtention des valeurs des concentrations totales aqueuses du constituant à la sortie de chaque étage, résulte de la multiplication matricielle  $C = G^{-1} \otimes A$ . Par application de la formule V.4, il est possible d'accéder aux concentrations totales organiques.

Cette étape de calcul est appliquée à chacun des constituants. Elle traduit rappelons-le, le bilan matière sur l'ensemble de l'installation mais n'assure pas que l'équilibre chimique soit atteint dans chaque étage, car chaque constituant est traité séparément. C'est à l'étape suivante du calcul que l'on cherche à se rapprocher des conditions d'équilibre en calculant les  $K_p$  propres à chaque constituant, étage par étage et en tenant compte de la présence simultanée de tous les constituants.

## 2.3. Calcul de la composition à l'équilibre

C'est à partir des concentrations totales de chaque constituant dans chacune des phases, ainsi que leur débit instantané, que le programme G.MODEX calcule la composition résultant de l'équilibre chimique dans chacun des étages. Partant de là, on obtient un nouveau jeu de coefficients de partage représentatif de l'équilibre chimique qui est comparé aux valeurs de  $K_p$  du tour précédent. Si l'écart est supérieur à un seuil prédéterminé, les nouvelles valeurs de  $K_p$  sont retenues pour le cycle de calcul suivant. Ce processus est réitéré jusqu'à ce que les fluctuations de tous les coefficients de partage (de chaque constituant, à chaque étage) deviennent négligeables. Lorsque cette condition est satisfaite, le système  $A = G \otimes C$  est résolu une dernière fois et il en ressort la composition définitive des sorties aqueuses et organiques de chaque étage.

## 3. Neutralité électrique

Cette procédure de calcul a été utilisée afin d'accélérer la convergence dans le calcul de plusieurs schémas d'installations, mais n'a pas donné entière satisfaction. Si pour des schémas simples, la convergence n'a pas posé de difficultés, en revanche, certains ont manifesté un phénomène d'oscillations

très peu amorties, ne conduisant à la solution qu'après plusieurs jours de calcul, ou ne convergeant pas du tout. D'autres enfin ont divergé très rapidement.

Ces anomalies ont été attribuées à l'indétermination qui affecte la neutralité électrique. Il a été constaté en effet, qu'en cours de calcul, le bilan de charges local, c'est-à-dire au niveau d'un étage, pouvait être non nul, et parfois de beaucoup, bien qu'il puisse redevenir correct à la convergence. Ce comportement est explicable dans la mesure où aucune équation n'a été introduite dans le système pour maîtriser les fluctuations de la neutralité électrique.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons introduit un processus de sous-relaxation visant à corriger autant que possible les écarts à la neutralité. Il prend place à l'intérieur de la boucle de calcul et agit sur les valeurs des coefficients de partage. Le calcul du bilan de charges intervient à la suite de la détermination des concentrations totales de chaque constituant et à chaque étage. Notons  $C_{n,i}$  celle du constituant  $i$  à l'étage  $n$  et  $\bar{C}_{n,i}$  son homologue en phase organique. Le bilan de charge en phase aqueuse à l'étage  $n$ , est calculé suivant :

$$B_n = \sum_{i=1}^A z_i C_{n,i}$$

(V.7)

de même

$$\bar{B}_n = \sum_{i=1}^A z_i \bar{C}_{n,i}$$

Lorsque l'une ou l'autre de ces quantités dépasse un certain seuil, la procédure de sous-relaxation est mise en oeuvre. Elle consiste à modifier les coefficients de partage jusqu'à ce que les concentrations  $C_{n,i}$  et  $\bar{C}_{n,i}$  calculées par  $C = G^{-1} \otimes A$  conduisent à un bilan de charges inférieur au seuil. Cette correction s'effectue par l'intermédiaire d'une fonction  $f$  telle que :

(V.8)

$$Kp_n^* = Kp_n f(B_n, \bar{B}_n)$$

où  $Kp_n$  est le coefficient de partage calculé à l'itération précédente et pour lequel l'électroneutralité n'est pas satisfaite.

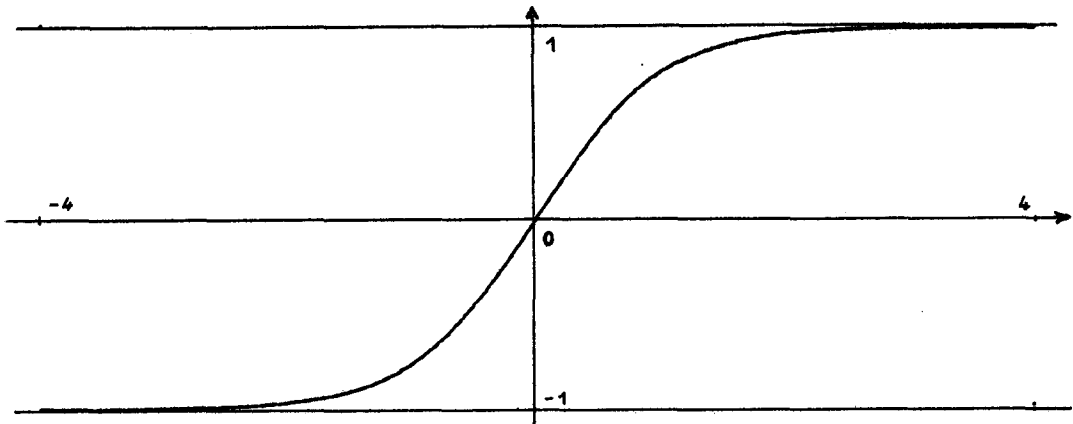
Cette fonction possède les caractéristiques suivantes :

-  $f$  est bornée, c'est-à-dire que la correction doit être limitée dans les deux sens de variation.

-  $f$  tend vers 1 lorsque  $B_n$  et  $\bar{B}_n$  tendent vers 0.



La fonction de correction que nous avons adoptée est construite sur la tangente hyperbolique dont les variations sont reproduites ci-dessous.



(V.9)

$$f_i(B_n, \overline{B_n}) = \frac{2 + \operatorname{th} \left( \frac{-\overline{B_n} C_{n,i}}{A} \right)}{2 + \operatorname{th} \left( \frac{-B_n C_{n,i}}{A} \right)}$$

$$\alpha Z_i \sum_{j=1} C_{n,j}$$

$\alpha$  étant un coefficient d'amortissement supérieur à 1

Nous avons opté pour cette formulation pour plusieurs motifs :

- la fonction  $\operatorname{th}x$  est bornée, c'est-à-dire que la contribution à la correction restera limitée même si le bilan de charge est largement faussé. On évite ainsi un phénomène d'emballement.

- Elle est construite de telle façon que lorsque  $B_n$  et  $\overline{B_n}$  sont de signes opposés, la valeur de  $K_p$  est corrigée dans le sens favorable à l'annulation des bilans. Cet effet provient de l'intervention de la charge  $Z_i$  du constituant  $i$ .

- Les bilans de charge sont pondérés par rapport à la concentration du constituant, de façon à ne pas appliquer une correction complète sur le  $K_p$  d'une espèce qui est très faiblement concentrée et qui n'est manifestement pas responsable de l'écart à la neutralité électrique.

La mise en service de la sous-relaxation supprime les phénomènes oscillatoires et diminue le nombre de cycles. Elle nous a permis de mener à terme les problèmes qui avaient échoué précédemment. En revanche, le nombre de cycles de correction des  $Kp_n$  peut être parfois très grand ( $> 100$ ). Bien entendu, il dépend du coefficient  $\alpha$ , mais il témoigne aussi d'une certaine inadéquation de la fonction  $f$ .

#### 4. Calcul des débits instantanés à chaque étage

Ces volumes, qui sont indispensables au calcul de la composition des phases à l'équilibre, sont obtenus à partir des débits d'alimentation, de soutirage et de dérivation suivant les relations de récurrence :

$$\bar{I}_n = \bar{I}_{n+1} + \bar{A}_n - \bar{S}_n - \sum_{i=1}^N \bar{DS}_{n,i} + \sum_{i=1}^N \bar{DE}_{n,i}$$

(V.10)

$$I_n = I_{n-1} + A_n - S_n - \sum_{i=1}^N DS_{n,i} + \sum_{i=1}^N DE_{n,i}$$

définies aux extrémités de l'installation par  $\bar{I}_{n+1} = 0$  et  $I_0 = 0$

#### 5. Problèmes de convergence.

Malheureusement des comportements divergents se produisent encore dans certains schémas d'installations, et malgré de multiples recherches, nous ne sommes pas encore parvenus à en cerner la cause. Il est fort probable qu'une amélioration de la fonction de correction  $f$  puisse résoudre ces problèmes.

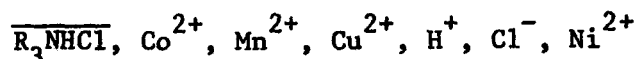
#### 6. Listing du programme INSTALLEX

Il figure en annexe IV accompagné d'une liste des variables courantes qu'il utilise. Cependant, il s'agit d'une version de travail relativement rigide du point de vue des commodités d'utilisation, qui pourra être modifiée à la suite des améliorations des processus de convergence.

### C. EXEMPLES

Pour illustrer les possibilités du programme INSTALLEX, nous avons envisagé le calcul de quelques installations, certaines étant inspirées de schémas opérationnels, d'autres tout à fait imaginaires et n'ayant pour seul but que de démontrer l'applicabilité du logiciel à des configurations complexes.

Bien entendu, toutes les installations sont conçues pour séparer le cobalt, le cuivre et le manganèse d'une solution concentrée de chlorure de nickel. Le modèle qui sera donc utilisé pour le calcul de la composition des phases à la sortie des étages sera celui qui figure dans le tableau 4.G et qui comprend 18 complexes, formés à partir des sept constituants :



Cependant, soit par manque d'informations, soit pour des raisons de confidentialité, les paramètres de fonctionnement des étages, c'est-à-dire les débits des phases et les compositions des alimentations, seront choisis arbitrairement. En conséquence, les pourcentages de récupération des métaux qui sont indiqués, ne correspondent en aucune façon aux performances des installations réelles, pas plus qu'ils ne représentent leur optimum de fonctionnement.

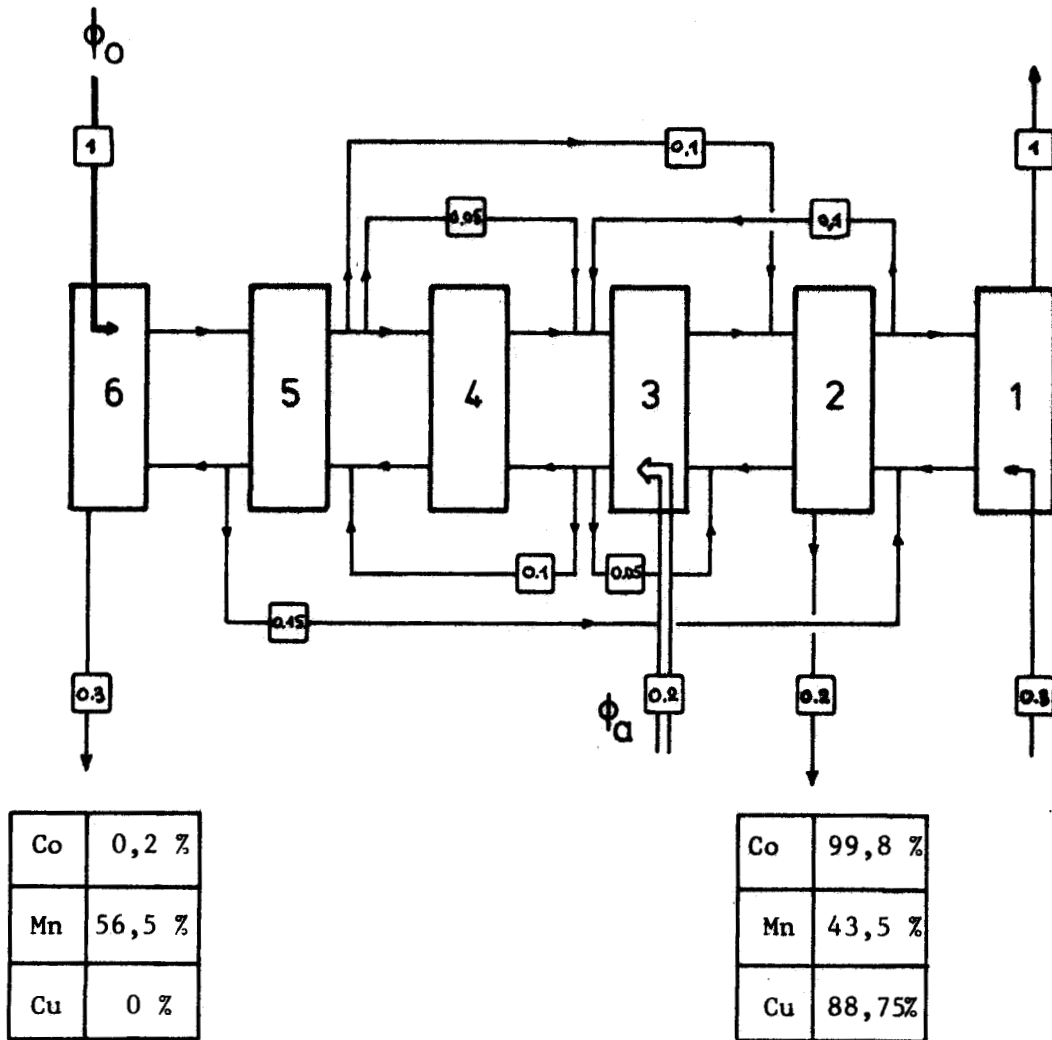
Afin de ne pas trop s'éloigner de la composition réelle des solutions de  $NiCl_2$  industrielles, nous adopterons une alimentation composée comme suit :

$[NiCl_2]$	=	4,0	$molkg^{-1}$
$[CoCl_2]$	=	0,12	$molkg^{-1}$
$[MnCl_2]$	=	$10^{-3}$	$molkg^{-1}$
$[CuCl_2]$	=	$2 \cdot 10^{-3}$	$molkg^{-1}$

### I - INSTALLATIONS HYPOTHETIQUES

Il s'agit de six étages interconnectés comme l'indique la figure 5.3. Les dérivations qui apparaissent sur chacune des phases n'ont bien entendu aucun rôle précis à remplir si ce n'est à mettre en évidence la diversité des schémas qu'il est désormais possible de calculer. Notons que par le jeu des dérivations, on peut simuler le shunt d'un étage par l'une des phases. Il suffit pour cela d'affecter à cette dérivation un débit égal au flux principal comme l'indique le schéma qui suit.

Co	0 %
Mn	0 %
Cu	11,25 %



Co	0,2 %
Mn	56,5 %
Cu	0 %

Co	99,8 %
Mn	43,5 %
Cu	88,75%

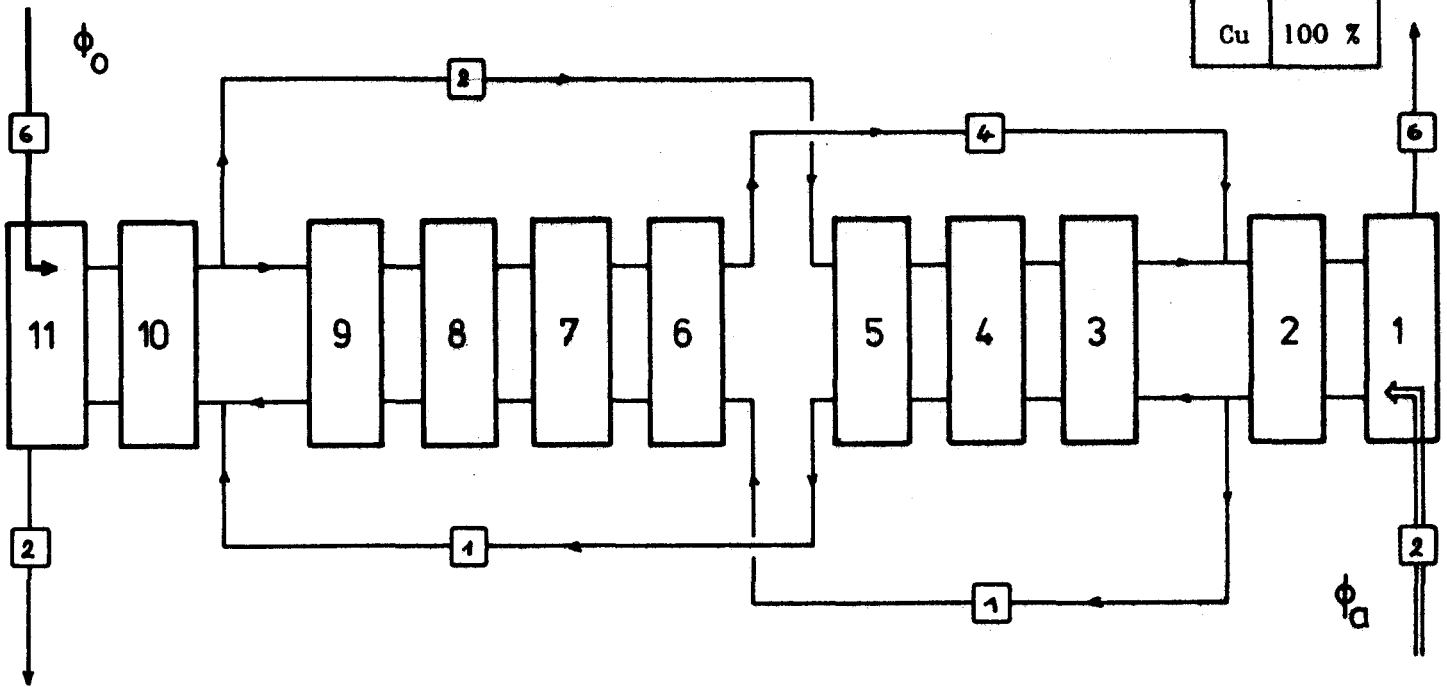
Composition des alimentations



etage	R <sub>3</sub> NHCl	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	nature	phase	débit
1	0	0	0	0	0	0	0	eau	aq.	0,3
3	0	0,12	10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	0	8,246	4,0	alim.	aq.	0,2
6	0,372	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	1

Figure 5.3. Schéma de l'installation hypothétique I  
( les pourcentages indiqués se réfèrent  
aux quantités entrantes,)

Co	100 %
Mn	100 %
Cu	100 %



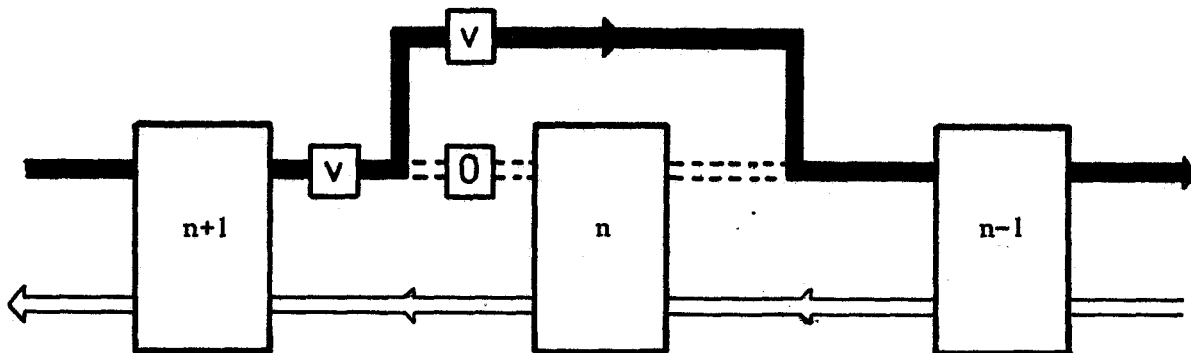
Co	0 %
Mn	0 %
Cu	0 %

Composition des alimentations

étage	R <sub>3</sub> NHCl	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	nature	phase	débit
1	0	0,12	10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	0	8,246	4,0	alim.	aq.	2
11	0,4	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	6



Figure 5.4 Mise en parallèle de deux batteries d'extraction.



Les résultats concernant cette installation ont été obtenus après 2h50 de calcul, mais ce n'est en fait qu'une indication qui dépend hautement des seuils de convergence et des coefficients d'amortissement choisis.

La figure 5.4 illustre la mise en parallèle de deux batteries d'extraction avec un déséquilibre des débits.

## II - INSTALLATION D'EXTRACTION-LAVAGE-REEXTRACTION

Ce type d'assemblage (fig.5.5) met en évidence les trois principales unités qui composent une grande partie des installations, à savoir l'extraction, le lavage (ou scrubbing) et la réextraction (ou stripping).

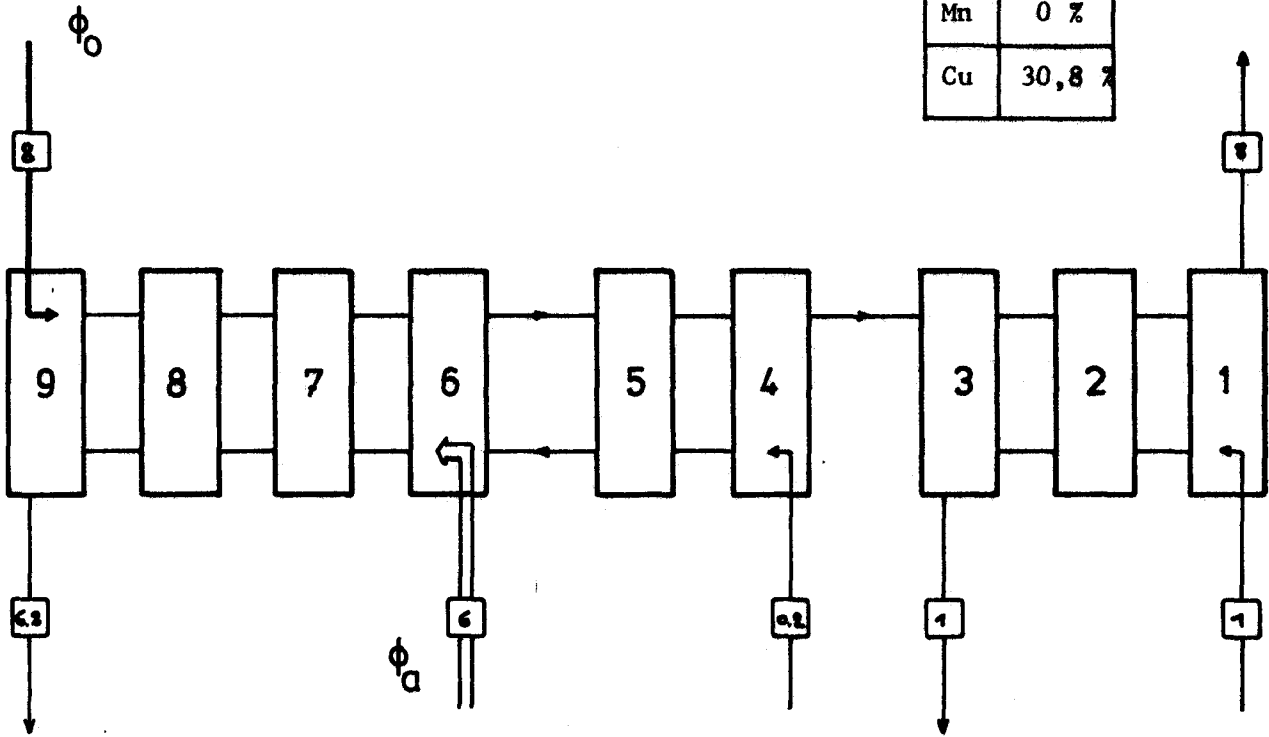
### . L'unité d'extraction

Il s'agit des étages numérotés 6 à 9, qui reçoivent d'une part une phase organique extractante fraîche et d'autre part une alimentation aqueuse contenant les métaux à séparer. Il en ressort une phase organique chargée, l'extrait, et une phase aqueuse débarrassée de ses solutés, le raffinat.

### . Les étages de lavage (n°4 et 5)

La solution organique, issue du bloc d'extraction peut renfermer, de par l'effet d'étage, des impuretés indésirables coextraites avec le soluté. Leur élimination s'effectue par un lavage à faible débit, avec une solution appropriée, qui,

Co	0 %
Mn	0 %
Cu	30,8 %



Co	0 %
Mn	0 %
Cu	0 %

Co	100 %
Mn	100 %
Cu	69,2 %



Composition des alimentations

étage	R <sub>3</sub> NHCl	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	nature	phase	débit
1	0	0	0	0	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	0	HCl	aq.	1
4	0	0	0	0	5	5	0	HCl	aq.	0,2
6	0	0,12	10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	0	8,246	4,0	alim.	aq.	6
9	0,4	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	8

Figure 5.5. Schéma de l'installation d'extraction-reextraction.

en général, est ré-injectée dans l'étage d'alimentation pour éviter toute fuite du soluté. Par la même occasion, ce procédé permet d'éliminer le milieu support entraîné mécaniquement par la phase organique, en l'occurrence  $\text{NiCl}_2$ , mais n'est plus du ressort du calcul des équilibres.

. Les étages de réextraction (n°1, 2 et 3)

Ils sont destinés à récupérer les métaux contenus dans la phase organique issue de l'unité de lavage, et à restituer cette dernière " propre " en vue de son recyclage dans le bloc d'extraction.

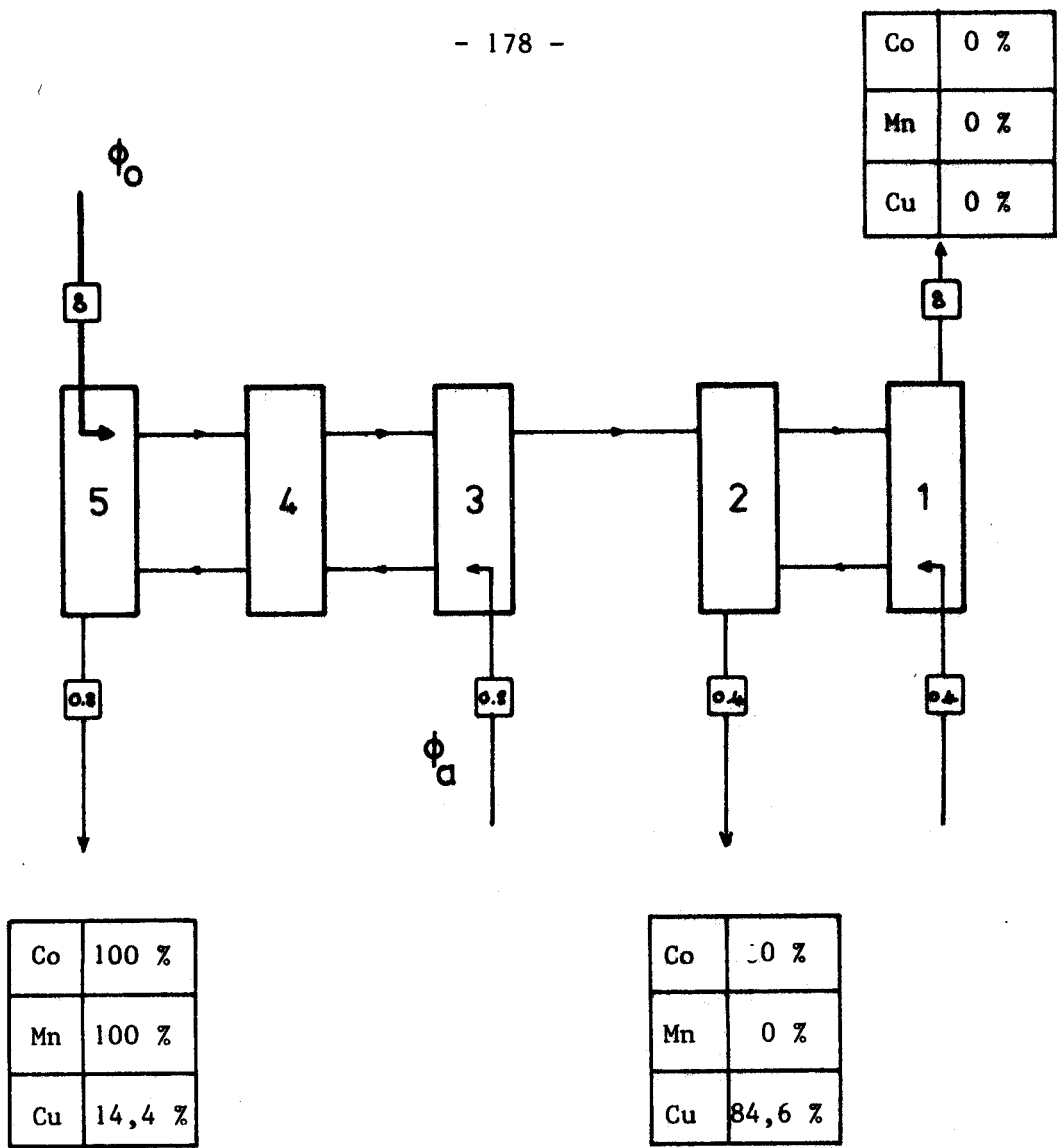
A l'examen des résultats, on remarque que les pourcentages nuls des métaux Co, Mn et Cu à la sortie de l'étage 9 traduisent un parfait fonctionnement de l'unité d'extraction. La phase organique provenant de l'étage 4 contient donc la totalité des solutés introduits par l'alimentation.

Pour les récupérer, il convient d'effectuer une réextraction avec une phase aqueuse de niveau chlorure très faible (cf. fig. IV.14, IV.15, IV.16). En pratique, l'eau est toute indiquée. Mais comme au niveau du calcul de l'installation entière, elle rend la convergence difficile, c'est plutôt une solution d' $\text{HCl } 10^{-3} \text{ m}$  qui a été utilisée dans cet exemple. Sur les trois métaux à séparer, seuls le cobalt et le manganèse sont récupérés à 100 % au soutirage de l'étage 3 avec un facteur de concentration de 6.

En revanche, 30,8 % du cuivre sont maintenus en phase organique. Celui-ci est en fait très sensible au niveau chlorure, ainsi que le montre la brusque augmentation du pourcentage d'extraction du cuivre de la figure IV.20. pour  $[\text{Cl}^-] < 1 \text{ m}$ . En réalité lorsque le niveau chlorure de l'alimentation extérieure de réextraction est faible comparé à celui imposé par les sels progressivement réextraite, il se produit une compétition entre les métaux qui tourne toujours à l'avantage du cuivre pour ce qui est de son maintien en phase organique. Celui-ci se trouve donc repoussé de la phase aqueuse par les chlorures, en tant que contre-ion des métaux.

Nous avons par ailleurs simulé une réextraction par  $\text{HCl } \text{m}$ . Il advient dans ces conditions que le pourcentage de cuivre maintenu en phase organique passe à 90,2, et il est accompagné de 4,4 % de cobalt, le manganèse ressortant intégralement à l'étage 3.





Co	100 %
Mn	100 %
Cu	14,4 %

Co	0 %
Mn	0 %
Cu	84,6 %

Composition des alimentations

étage	R <sub>3</sub> NHCl	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	nature	phase	débit
1	0	0	0	0	0	0	0	eau	aq.	0,4
3	0	0	0	0	0	0	0	eau	aq.	0,8
5	0,4	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	8

Figure 5.6. Installation de réextraction.

### III - ELIMINATION DU CUIVRE

Pour que la configuration précédente devienne opérationnelle pour la séparation des métaux, elle nécessite une amélioration de l'unité de ré-extraction par l'augmentation du nombre d'étages et de soutirages.

Les cinq étages assemblés à la figure 5.6 constituent une batterie de réextraction alimentée par une phase organique chargée en cobalt, en cuivre et en manganèse. Il est prévu deux secteurs distincts, le premier (étages 3, 4, 5) ayant pour fonction la récupération du cobalt et du manganèse, et le second, du cuivre. Chacun de ces deux secteurs reçoit une alimentation en eau.

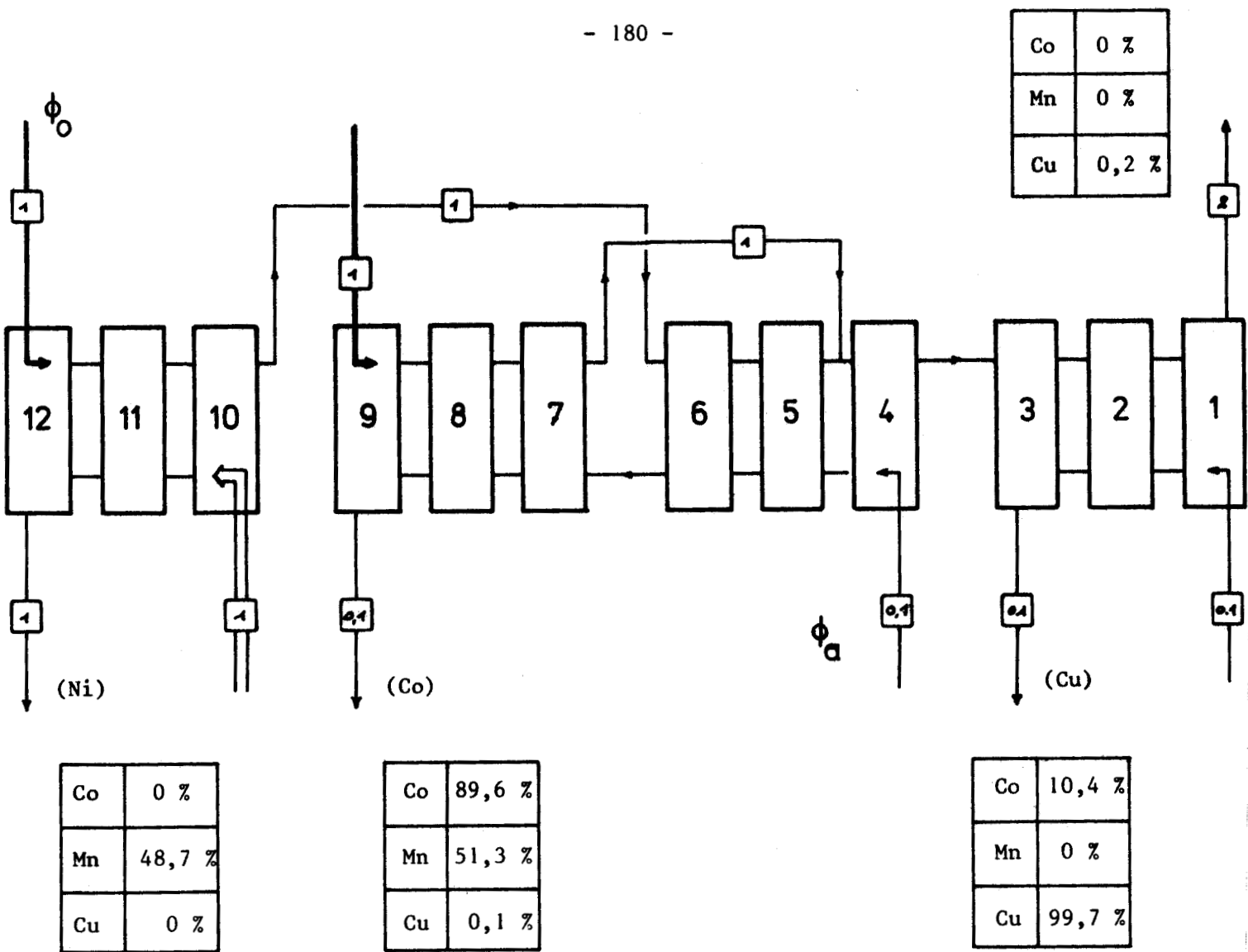
Il n'est pas dans notre intention d'en réaliser une optimisation, mais on notera cependant que le schéma présenté ainsi que ses caractéristiques de fonctionnement conduisent à des résultats intéressants.

Il apparaît ainsi, que, même si le cuivre n'y est pas totalement éliminé, la phase aqueuse issue de l'étage 5 contient la quasi totalité du cobalt et du manganèse, leur fuite étant bien inférieure au pourcent. En conséquence, on élimine à la sortie de l'étage 2, une solution de  $\text{CuCl}_2$  contenant plus de 84 % du cuivre introduit. En dernier lieu, la fuite de 1 % en cuivre dans la phase organique est suffisamment faible pour ne pas présenter d'inconvénient au recyclage de l'extractant.

### IV - INSTALLATIONS TYPE-FALCONBRIDGE [3]

Elles s'intègrent dans un procédé industriel de traitement de minerais sulfurés et sont destinées à séparer le cobalt et le cuivre contenus dans les solutions concentrées de chlorure de nickel. Nous avons tenté la simulation d'un des schémas, tel que le décrit DANIEL [4], bien que les paramètres de fonctionnement n'y soient pas indiqués.

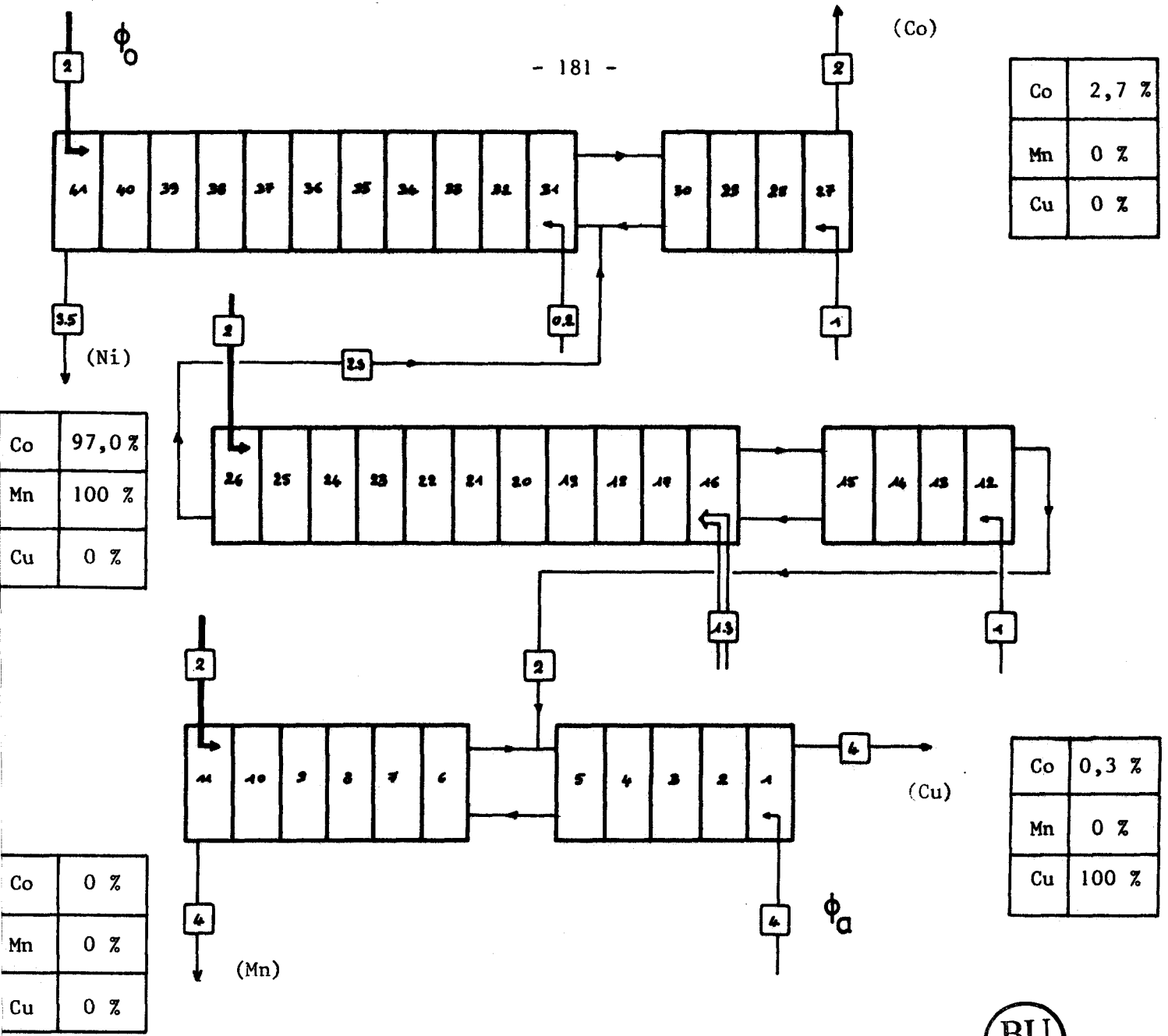
Pour s'assurer de la faisabilité du calcul, nous avons imaginé le schéma représenté en figure 5.7 qui reproduit les interconnexions des unités réelles, et notamment celles qui concernent les alimentations en phase organique fraîche. Cette installation n'est pas conçue pour la séparation du manganèse, mais en revanche, on constate que le cuivre est récupéré à 99,7 % à l'endroit attendu (étage 3) ainsi que les 89,6 % du cobalt. Naturellement, une retouche



Composition des alimentations

étage	$R_3NHCl$	$Co^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$H^+$	$Cl^-$	$Ni^{2+}$	nature	phase	débit
1	0	0	0	0	$10^{-2}$	$10^{-2}$	0	HCl	aq.	0,1
4	0	0	0	0	$10^{-2}$	$10^{-2}$	0	HCl	aq.	0,1
10	0	0,12	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0	8,246	4,0	alim.	aq.	1
12	0,3	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	1
9	0,3	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	1

Figure 5.7. Installation type FALCONBRIDGE.



Composition des alimentations



étage	R <sub>3</sub> NHCl	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	nature	phase	débit
1	0	0	0	0	4	4	0	HCl	aq.	4
12	0	0	0	0	2	2	0	HCl	aq.	1
16	0	0,12	10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	0	3,046	1,4	alim.	aq.	1,3
27	0	0	0	0	3	3	0	HCl	aq.	1
31	0	0	0	0	2	2	0	HCl	aq.	0,2
41,26,11	0,4	0	0	0	0	0	0	TIOA	org.	2

Figure 5.8. Agencement proposé par LOGEAT et Coll.

des variables opératoires (nombre d'étages, débits, composition) devrait entraîner une diminution de la fuite en cobalt dans l'éluat cuivrique.

#### V- AUTRE TYPE DE SCHEMA

LOGEAT et Coll. [5] ont proposé une variante du schéma d'extraction précédent basée également sur des alimentations multiples en extractant... frais et dont les performances semblent être supérieures à celles du brevet Falconbridge. Sa particularité réside dans l'utilisation d'un niveau chlorure assez faible ( $\sim 3 \text{ m}$ ) contrebalancé par un nombre important d'étages.

Là encore, les schémas dont nous disposons sont imprécis, surtout en ce qui concerne les débits des alimentations. Cependant, la figure 5.8 donne une bonne idée de l'imbrication des différentes unités, et il était intéressant d'en effectuer le calcul, ne serait-ce que pour tester le programme sur 41 étages. Après six heures de calcul et une convergence remarquablement rapide (5 cycles), les résultats qui ont été obtenus indiquent une excellente récupération du cuivre à l'étage 1. En revanche, les débits des phases choisis arbitrairement ne satisfont pas la séparation du cobalt et du manganèse aussi bien que... l'installation le laissait espérer.

#### CONCLUSION

Si quelques problèmes de convergence limitent à l'heure actuelle le calcul de certaines installations, il ressort de ces quelques exemples, que cette version du programme INSTALEX possède d'ores et déjà un champ d'application fort étendu qui lui permet de traiter formellement tous les schémas d'installation à contre courant. Les difficultés qui subsistent ne sont pas causées par la complexité des interconnexions mais plutôt par la composition des solutions qui les parcourent. En effet, nous avons remarqué que la coexistence de solutions concentrées (unités d'extraction) et de solutions diluées (unités de réextraction) rendait la convergence plus difficile, en particulier au niveau de l'électro-neutralité. Quelques améliorations sont donc encore nécessaires mais ne remettront aucunement en cause le principe du logiciel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. RENON, L. ASSELINEAU, G. COHEN, C. RAIMBAULT "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide" (1971) Ed. TECHNIP
- [2] H. RENON, J.M. PRAUSNITZ, AIChE Journal (1968) 14, 135.
- [3] Falconbridge Nickel Mines Limited, Patent 1.384.346 (Br) (1975)
- [4] A. DANIEL, Thèse D.I. Institut polytechnique national de Toulouse, Décembre 1979.
- [5] M. LOGEAT, G. MANKOWSKI, J. MOLINIER, M. LENZI, Hydrometallurgy, (1982), 9, 105.

**RESUME ET CONCLUSIONS**

Un modèle a été développé pour la prédiction des données à l'équilibre concernant l'extraction liquide-liquide des métaux. Dans sa conception, il s'appuie sur les phénomènes réels et ne présente aucune restriction quant au mécanisme impliqué dans l'extraction.

Il est caractérisé par les paramètres suivants :

1) les concentrations totales des réactants introduits dans le système ainsi que la masse d'eau pour la phase aqueuse et le volume pour la phase organique.

2) les constantes thermodynamiques des espèces formées à partir des constituants, ces derniers étant des entités particulières permettant de définir toutes les espèces en présence.

3) les coefficients d'interaction entre espèces, à introduire dans le modèle de calcul des coefficients d'activité élaboré par Bromley.

La simulation et la représentation des caractéristiques des phases liquides à l'équilibre ( activité de l'eau, pH, potentiel, répartition des espèces, coefficients de partage, force ionique, coefficients d'activité ...) utilisent le programme G.MODEX . Pour l'obtention des paramètres inconnus énoncés précédemment un programme général d'affinement, AFFINEX, a été mis au point. Il utilise toute donnée expérimentale à l'équilibre parmi les suivantes :

- . une somme de concentration
- . l'activité de l'eau ou le coefficient osmotique
- . le coefficient d'activité moyen
- . un coefficient de partage



Cependant, à l'heure actuelle, le modèle proposé présente un certain nombre d'insuffisances qui font que l'appellation "constantes thermodynamiques" peut s'avérer abusive :

1) la principale insuffisance tient aux coefficients d'interaction provenant de la littérature. Toutes les théories actuelles de calcul des coefficients d'activité présupposent que les électrolytes sont forts, quitte à forcer sur les coefficients d'interaction pour compenser l'existence, même notoire, de complexes. Si les coefficients utilisés ont été sujets à ce type de compensation, il est certain que les constantes thermodynamiques proposées ne seront plus que des valeurs "conditionnelles".

2) On ne connaît rien des interactions dans lesquelles sont engagés les complexes. Il a donc été postulé que leurs interactions étaient les mêmes que celle impliquant les ions de l'électrolyte correspondant et supposé totalement dissocié (par exemple, coefficients d'interaction de  $\text{Co}^{2+}/\text{Cl}^-$ , de  $\text{Co}^{2+}/\text{CoCl}_4^{2-}$ , de  $\text{Cl}^-/\text{CoCl}^+$  ... identiques). En outre, les coefficients ternaires doivent, pour l'instant, être fixés à des valeurs plausibles. Des déterminations complémentaires s'avèrent donc nécessaires. L'écueil est le manque de données expérimentales de base.

3) l'expression donnant l'activité de l'eau, bien que satisfaisante dans la plupart des cas, n'est pas générale.

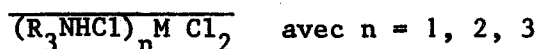
4) les coefficients d'activité en phase organique sont pour l'instant ignorés, ou, plutôt, intégrés dans les constantes d'équilibre correspondantes. Il peut cependant y être remédié très aisément.

---

Les logiciels précédents ont été appliqués à l'étude de l'extraction de métaux ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) en milieu chlorure ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ) par un système extractant composé de chlorhydrate de tri-iso-octylamine, d'un tiers solvant et de Solvesso 150.

Le modèle retenu est caractérisé

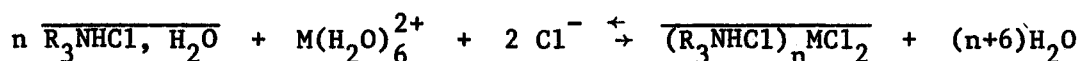
- par la présence de chlorocomplexes  $M Cl_n (H_2O)_j$  en phase aqueuse.
- par la formation, dans le cas le plus général, des formes extraites



la présence de tiers solvant et l'auto-association de l'extractant expliquant les valeurs inhabituelles  $n = 1$  et  $n = 3$ .

- par trois coefficients d'interaction engageant  $M^{2+}$ , le cation du milieu support et  $Cl^-$ .

La réaction globale d'extraction s'écrit donc



dans laquelle l'activité de l'eau est significative. La dénomination d'"extraction par échange d'anions" souvent employée pour ce type d'extraction nous semble d'ailleurs abusive : la formation de chlorocomplexes anioniques ( $MCl_4^{2-}$ ) n'est pas indispensable pour que l'extraction ait lieu.

Sur ces bases, il a été possible d'obtenir une représentation très fidèle des données expérimentales et ceci dans un domaine de force ionique très étendu (allant jusqu'à 12) et pour des ions différents ( $Ni^{2+}$  ou  $Li^+$ ).

En conséquence, des extrapolations peuvent être raisonnablement envisagées. Cependant, la fiabilité du modèle pourrait encore être accrue par la prise en compte de phénomènes négligés. Des équilibres concernant le système extractant (déshydratation, condensation, ionisation) ont en effet été omis ; leur incidence deviendrait importante pour des systèmes extractants de composition variable. En outre, il faut mentionner que, dans la mesure où il était souhaitable de se placer dans des conditions industrielles, c'est un extractant non purifié qui a été mis en oeuvre.

Finalement, le modèle proposé a été utilisé pour le calcul des installations d'extraction à contacteurs séparés (Programme INSTALLEX). Il est évidemment postulé que l'état d'équilibre est atteint, c'est-à-dire que l'on est en présence d'étages théoriques. La circulation des phases se fait à contre-courant mais le logiciel a été prévu pour permettre des alimentations, soutirages et dérivations multiples de manière à concevoir tous les agencements possibles.

Le principe de la programmation se rapproche de ce qui est décrit pour le calcul des colonnes de distillation. Il s'agit d'une méthode itérative dans laquelle on passe successivement de la résolution des équations de bilan au calcul des équilibres.

Pour assurer une meilleure convergence, il a été nécessaire d'imposer une correction intermédiaire des coefficients de partage basée sur la neutralité électrique à chaque étage. Cependant, la convergence s'avère encore difficile dans certains cas.

Pour l'instant, le programme INSTALLEX n'a été testé que sur quelques agencements publiés dans la littérature. Evidemment, les variables opératoires n'y étaient pas divulguées et nous avons du utiliser des valeurs tout à fait hypothétiques. L'optimisation des sorties de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , qui répond à des préoccupations industrielles, n'a pas encore abouti.

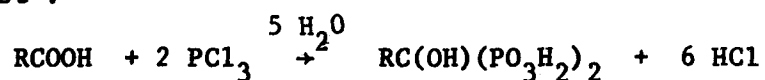
**ANNEXE I**

**PARTIE EXPERIMENTALE**

## A. EXTRACTION DE L'URANIUM EN MILIEU PHOSPHORIQUE

### 1. L'extractant

L'extractant organique que nous avons utilisé dans cette étude a été fourni par Minemet Recherche et préparé par réaction de  $\text{PCl}_3$  sur des acides carboxyliques gras suivant une procédure décrite par BLANQUET et RICALENS (I.[19]). Il a été étudié sans purification préliminaire. La réaction globale de synthèse est :



où le radical R contient 17 atomes de carbone. Cet acide hydroxydiphosphonique est dissous dans un mélange d'hydrocarbures issu de l'industrie pétrolière (EXSOL D100 - ESSO), et additionné de 10 % (vol) d'octanol.

### 2. Obtention des isothermes de partage

Plusieurs solutions phosphoriques de Fe(III)/Fe(II) ont été préparées par mélange de  $\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 3 \text{H}_2\text{O}$  suivant le rapport désiré, dans de l'acide phosphorique concentré. Une quantité adéquate de sulfate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{SO}_4), 3 \text{H}_2\text{O}$  est ajoutée de façon à couvrir le domaine de 0 à  $1 \text{ gl}^{-1}$ . Le volume de la solution est finalement complété à 100 ml par de l'eau. Chacune des solutions présente alors une concentration totale en fer de  $10 \text{ gl}^{-1}$ .

Après que 10 ml d'extractant organique ait été additionné, les deux phases sont agitées avec modération pendant 25 minutes, sous atmosphère d'azote. Une fois la séparation achevée, des échantillons des deux phases à l'équilibre sont prélevés et leur contenu en uranium et en fer est analysé par fluorescence X.

### 3. Equilibre U(VI)/U(IV) en milieu phosphorique

Dans des fioles de 100 ml ont été introduits et dissouts dans un minimum d'eau les réactifs suivants :  $\text{Fe(NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ),  $\text{Fe(NH}_4)(\text{SO}_4)_2, 12 \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ),  $\text{UO}_2(\text{SO}_4), 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3} \text{ M}$ ).

Afin de couvrir le domaine de concentration  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0$  à  $10 \text{ M l}^{-1}$ , la quantité voulue d'acide phosphorique est ajoutée. La solution est ensuite complétée à 100 ml. Après une journée l'équilibre est atteint. U(IV) est analysé par spectrophotométrie (BECKMAN DB-G), dans des cellules en silice de 1 cm, à la longueur d'onde de 661 nm.

L'absorbance des autres ions est compensée par l'utilisation d'une cellule de référence constituée d'une solution équimolaire de Fe(III)/Fe(II) et d'acide phosphorique à la concentration de l'échantillon. Etant donné que le coefficient d'extinction molaire de Fe(III) est très faible comparé à celui de U(IV) à cette longueur d'onde, nous dirons que l'effet de Fe(III) est négligeable.

## B. EXTRACTION DU COBALT DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE LITHIUM

### 1. Préparation de la solution aqueuse

Dans une fiole de 50 ml, vide, sèche et pesée, est introduite une masse connue d'une solution de chlorure de lithium, concentrée à 9,6 N, de densité connue. On lui ajoute une masse déterminée de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Après la dissolution du sel, la fiole est complétée à 50 ml avec de l'eau, puis pesée. La connaissance de la densité permettra d'obtenir la masse d'eau réelle, et de recalculer les concentrations dans l'échelle des molalités.

### 2. Préparation et dosage de la phase organique

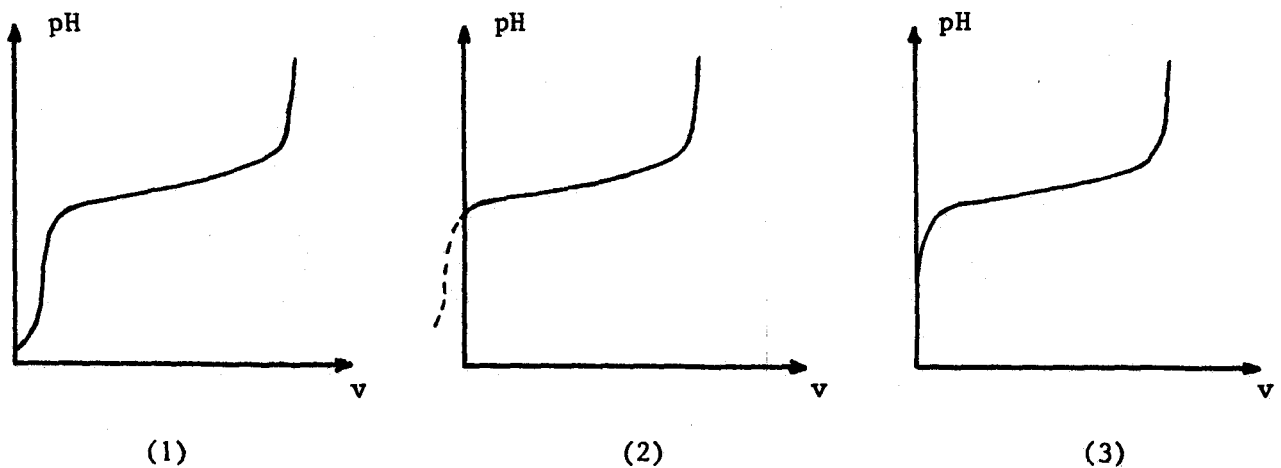
Les composantes de la phase extractante ont été fournies par Minemet Recherche. Elles sont mélangées comme suit :

- 136 g de Tri-iso-octylamine
- le tiers solvant
- qsp 1000 ml de Solvesso 150.

La chlorhydratation de l'amine est effectuée par une mise en contact, pendant 20 minutes, sous agitation modérée, du mélange précédent, avec une quantité égale d'acide chlorhydrique 1,2 N. Après décantation, la phase organique est filtrée.

La concentration précise de la TIOA est déterminée par titration pH-métrique. 2 ml d'extractant sont dissous dans 50 ml d'EtOH et 20 ml d'eau. Le pH est mesuré, au cours de l'ajout de potasse normale, par une électrode de verre combinée.

L'allure du début de la courbe de neutralisation donne une indication de la quantité d'acide fort entraîné (1) ou encore de la quantité d'amine non chlorhydratée présente dans la phase organique (2).



En pratique, nous reprendrons sa préparation jusqu'à obtenir une courbe de type (3) qui caractérise une amine parfaitement chlorhydratée et sans excès de HCl. Le titre de l'amine est calculé à partir du volume équivalent.

Ce mode opératoire sera conservé pour les préparations ultérieures de l'extractant.

### 3. Extractions

20 ml de la solution aqueuse sont introduits dans une ampoule à décanter ainsi que 20 ml de phase extractante. L'ensemble est agité modérément pendant 25 minutes, à l'intérieur d'une enceinte thermostatée à 25°C. Lorsque les phases ont décanté, la phase organique est filtrée à travers un papier siliconé. Sa couleur est d'un bleu intense, caractéristique du cobalt tétraédrique.

### 4. Ré-extraction

Cette opération consiste à transférer le métal extrait vers une phase aqueuse de façon à pouvoir l'analyser suivant les méthodes classiques. 5 ml de phase organique sont prélevés et mis en contact pendant 5 minutes avec 5 ml d' $\text{HClO}_4$  N. Après séparation, la phase aqueuse, qui s'est chargée en cobalt, est récupérée dans une fiole jaugée de 50 ml, tandis que la phase surnageante est à nouveau agitée avec 5 autres millilitres d' $\text{HClO}_4$  N. Le processus est réitéré trois fois, et l'on admet que la totalité du cobalt extrait a alors été récupérée. Le volume de la fiole est complété à 50 ml avec de l'eau.

L'acide perchlorique est utilisé préférentiellement à l'eau car il évite une trop grande dispersion de la phase organique et améliore la séparation.

### 5. Analyses

Les solutions issues de la réextraction sont analysées de leur cobalt par absorption atomique (flamme air-acétylène), à la longueur d'onde donnant le maximum de réponse, soit 240,7 nm. Elles sont préalablement diluées de façon à amener leur concentration aux alentours de  $20 \text{ mg l}^{-1}$ .



### C. EXTRACTION DU COBALT DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE NICKEL

#### 1. Préparation de la phase aqueuse

Le mode opératoire décrit précédemment a été modifié.

Dans un récipient à centrifuger de 100 ml, sont introduits :

- une masse connue de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- une masse connue de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- le complément à 20 grammes d'eau compte tenu de la masse d'eau apportée par les sels.

Lorsque la solution est homogène, 20 ml de mélange extractant sont introduits. Le récipient est bouché et agité à 25°C pendant 25 minutes. La séparation de la phase organique chargée en cobalt se fait par filtration.

#### 2. Ré-extraction

5 ml de phase organique chargée sont introduits dans un récipient sec, avec 50 ml d' $\text{HClO}_4\text{N}$ . Après une agitation de 20 minutes à 25°C, la phase aqueuse est récupérée. Elle contient la totalité du cobalt de la prise d'essai, et son analyse est effectuée par absorption atomique.

La mesure de l'absorption à la longueur d'onde de 232 nm caractéristique du nickel, a montré l'absence totale de ce métal dans les solutions de réextraction.

### D. EXTRACTION DU MANGENESE ET DU CUIVRE

#### DANS LES SOLUTIONS DE CHLORURE DE NICKEL

Le mode opératoire utilisé pour ces deux métaux est rigoureusement identique à celui qui est décrit précédemment pour le cobalt, en ce qui concerne l'extraction comme la réextraction.

L'analyse du manganèse est effectuée par absorption atomique, à la longueur d'onde de 279,5 nm. Les phases organiques contenant du manganèse conservent la couleur jaune de l'extractant non chargé.

L'analyse du cuivre dans les solutions de réextraction est basée sur la méthode volumétrique par le thiosulfate de sodium et l'iode, qui est rapide, reproductible et précise. A une prise d'essai de 0,1 g de  $\text{Cu}^{2+}$ , on ajoute approximativement 2g de  $\text{NH}_4\text{F}_2\text{H}$  puis 3g de KI et du thiodène. On dose par le thiosulfate de sodium 0,01 N jusqu'au virage qui est net (violet → blanc).

La présence du cuivre colore la phase organique en orangé très vif.

E. PRODUITS CHIMIQUES ET APPAREILLAGE

- $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ , purifié, PROLABO
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, PROLABO
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, PROLABO
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, PROLABO
- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , CARLO ERBA
- $\text{NiCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, MERCK
- $\text{LiCl}$  , pour analyses, MERCK
- $\text{CoCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, MERCK
- $\text{CuCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ , pour analyses, MERCK
- $\text{MnCl}_2$ , 4  $\text{H}_2\text{O}$ , R.P. Normapur, PROLABO
- $\text{HCl}$  concentré, PROLABO
- $\text{KOH}$ , solution à 1 mol  $\text{l}^{-1}$ , MERCK
  
- AGITELEC, J. TOULEMONDE
- Unité automatisée pour dosage pH-métrique
  - . pH-mètre, RADIOMETER, PHM 64
  - . Electrode de verre combinée, SHOTT, type N 65
  - . Burette électronique, TACUSSEL, type EBX-NUMEP
  - . Seringue micrométrique, GILMONT
  - . Calculateur, HEWLETT-PACKARD, 9825 A
- Chaîne de dosage coulométrique de l'eau
  - . Chrono-ampérostat, TACUSSEL, CEAMD-6
  - . Titrimètre TACUSSEL, TITRIPOL
  - . Réactif de Karl Fischer selon J. BIZOT, PROLABO
- Spectrophotomètre UV-visible, VARIAN, DMS 90
- Spectrophotomètre UV-visible, BECKMAN, DB-G
- Spectrophotomètre d'absorption atomique, PERKIN-ELMER, type 2380.

**ANNEXE II**

**PROGRAMME G.MODEX**

A. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES UTILISEES PAR G.MODEX

<i>Aj</i>	nombre de constituants du modèle.
<i>Be</i>	coefficient d'interaction global "B" intervenant dans l'activité de l'eau (II.31).
<i>Cj°</i>	nombre de complexes du modèle.
<i>Dj</i>	incrément d'ajout.
<i>Ej</i>	indicateur de réactions d'oxydo-réductions.
<i>Enab 8</i>	registre de contrôle permettant d'imposer l'activité de l'eau à 1 ( <i>Enab 8</i> = 1 $a_w = 1$ . Initialisé à 0).
<i>Enab 9</i>	registre de contrôle pour le passage en configuration "chimique" ( <i>Enab 9</i> = 1 config. "chimique". Initialisé à 0 "thermodynamique").
<i>Facta</i> <i>Facto</i>	Facteurs multiplicatifs d'abscisse et d'ordonnée.
<i>Gj</i>	masse (ou volume) de la phase aqueuse (en kg ou l).
<i>Nj</i>	numéro du point en cours de calcul.
<i>Nstp</i>	nombre limite de points de calcul (Initialisé à 100, mais modifiable par l'opérateur).
<i>Oj</i>	logarithme népérien de l'activité de l'eau.
<i>Rb</i>	$\Psi(aI)$ (II.40).
<i>Rcx</i> <i>Rcy</i>	indices de sélection du tracé pour l'abscisse et l'ordonnée.
<i>Rj</i>	nombre de coefficients d'interaction.
<i>Rl</i>	somme des concentrations des espèces aqueuses.
<i>Rp</i>	coefficient osmotique.
<i>Xcalc</i> <i>Ycalc</i>	coordonnées du dernier point calculé affiché à l'écran.
<i>Xj</i>	volume de la phase organique (en litres).
<i>Zj</i>	force ionique.

- $B(i,j)$  données concernant les complexes et décomposées comme suit :
- $B(i,1)$  : charge du complexe  $i$ .
  - $B(i,2)$  : phase dans laquelle se trouve le complexe (0 ou 1).
  - $B(i,3)$  : logarithme décimal de la constante de stabilité thermodynamique du complexe  $i$ .
  - $B(i,4)$  : logarithme décimal de la constante de stabilité en concentration.
  - $B(i,5)$  : coefficient de déshydratation.
- $C(i,j)$  coefficient stoechiométrique du complexe  $i$  par rapport au constituant  $j$ .
- $D(i,j)$  données concernant les constituants et décomposées comme suit :
- $D(i,1)$  : charge du constituant  $i$ .
  - $D(i,2)$  : phase dans laquelle est défini le constituant (0 ou 1).
  - $D(i,3)$  : concentration initiale aqueuse ( $\text{mol kg}^{-1}$ ).
  - $D(i,4)$  : concentration initiale organique ( $\text{mol l}^{-1}$ ).
  - $D(i,5)$  : concentration ajoutée ( $\text{mol kg}^{-1}$ ).
- $De(i,j)$  terme d'interaction intermédiaire  $\dot{B}_{ij}$  (II.27).
- $G(i,j)$  tableau d'interaction contenant l'indice du coefficient d'interaction entre les espèces  $i$  et  $j$ .
- $Ie(i)$  coefficient d'interaction d'indice  $i$ , soit  $B_i$ .
- $L(i,1)$  nombre de moles total du constituant  $i$  dans le système.
- $M(i,j)$  registre multiple se décomposant de la façon suivante :
- $M(i,1)$  : concentration de l'espèce  $i$  dans sa phase de définition.
  - $M(i,2)$  : charge de l'espèce  $i$ .
  - $M(i,3)$  : logarithme népérien du coefficient d'activité de l'espèce  $i$  (II.24).
  - $M(i,4)$  : volume ou masse de la phase de définition de l'espèce  $i$ .
  - $M(i,5)$  : phase de définition de l'espèce  $i$  (0 ou 1).
- $Pz(i,j)$   $(|Z_i| + |Z_j|)^2$ .
- $W(i)$  correction brute des concentrations du constituant  $i$  (Newton).
- $X(i)$  écart entre les nombres de mole total réel et calculé du constituant  $i$  (Newton).
- $Xe(i)$   
 $Ye(i)$  coordonnées des points de la dernière courbe apparue à l'écran.

$X_{exp}(i)$  coordonnées des derniers points expérimentaux affichés.  
 $Y_{exp}(i)$   
 $Y(i)$  nombre de moles total calculé du constituant  $i$ .  
 $Z(i,j)$  matrice intervenant dans la procédure de Gauss-Newton (I.19).

B. LISTING

```
10      **** S.M.D.D.E.A. ****
20
30      UN PROGRAMME DE SIMULATION POUR L HYDROMETALLURGIE.
40
50      laboratoire d hydrometallurgie . E.N.S.C.L .
60      B.P 108 , 59632 , VILLENEUVE D'ASCQ Cedex
70
80
90      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
100     GCLEAR
110     GRAPHICS ON
120     PRINT TABXY(30,9)," G . M . D . D . E . X "
130     WAIT 1
140     OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
150     DIM As$(62),Fs$(50),Ds$(2)[15],A(40),Bs$(50),Ie(0:15),Xexp(50),Yexp(50)
160     DIM Xe(100),Ye(100),Oe(100),Fi(100),We(4,3),Mu(100,4),Mb(100,4),Os(100)
170     DIM Xjmem(4),Bjmem(4),Ov(100)
180     INTEGER Gra_a(1:7500),Gra_b(1:7500),Gra_c(1:7500),Gra_s(1:7500)
190     Ds$(1)=" CONSTITUANT "
200     Ds$(2)=" COMPLEXE "
210
220     GOSUB Chargement
230     Pj=1
240     ON KEY 0 LABEL " CONTROLE " RECOVER Verif      ! contrôle des données
                                                    ! venant d'être chargée
250     WAIT 2
260     Fig51:Pj=0
270     Nstp=100
280     GOSUB Choix
290     GOSUB Tr1
300     GOSUB Expe
310     Enab9=0
320     Enab8=0
330     DISP " EFFECTUEZ LES MODIFICATIONS DE DONNEES PUIS TAPPEZ <CONTINUE>"
340     PAUSE
350
360     Calcul:
370     OFF KEY
380     ON KEY 0 LABEL " STOP" GOTO New
390     ON KNOB .1 GOSUB Kn
400     FOR I=1 TO Aj
410         M(I,4)=Gj*(D(I,2)=0)+Xj*(D(I,2)=1)
420         M(I,5)=D(I,2)
430         L(I,1)=Gj*D(I,3)+Xj*D(I,4)
440         IF L(I,1)=0 THEN L(I,1)=1.E-20
450         M(I,1)=1.E-20*(L(I,1)<=0)+(L(I,1)>0)*L(I,1)/(2*M(I,4))
460         IF Ej=1 AND I=1 THEN M(I,1)=1.E-20
470         L(I,2)=LOG(M(I,1))
480     NEXT I
490     FOR I=1 TO Cj
500         M(I+Aj,4)=Gj*(B(I,2)=0)+Xj*(B(I,2)=1)
510         M(I+Aj,5)=B(I,2)
520     NEXT I
530     Nj=1
540     Ra=1
550     FOR I=1 TO 100
560         FOR J=1 TO Aj+Cj
570             Me(J,I)=0
580             R(J,I)=0
590         NEXT J
600         Oe(I)=0
610         Os(I)=0
620         Ov(I)=0
630         Fi(I)=0
640     NEXT I
650     Lb12: Uj=0
660     Ri=0
670     Lb13: Uj=Uj+1
680     IF Enab9=1 THEN
690         FOR I=1 TO Cj
700             B(I,4)=B(I,3)
710         NEXT I
720     END IF
730     IF Uj>199 THEN
740         DISP "SOLUTION INTROUVABLE"
750         GOTO New
760     END IF
770     FOR I=1 TO Aj
780         FOR J=1 TO Aj
790             Z(I,J)=0
800     NEXT J
```

```

810      Y(I)=0
820      NEXT I
830      IMAGE POINT : ",3D,"      CYCLES : ( ",3D,3X,3D," )      X=" ,MD.SDE," Y
=" ,MD.SDE
840      DISP USING 330:Nj,Ra,U: calc./calc
850
860      calcul des concentrations des complexes
870      FOR I=1 TO Cj
880          M(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
890          FOR J=1 TO Aj
900              M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,2)
910          NEXT J
920          M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
930      NEXT I
940      FOR I=1 TO Aj
950          Y(I)=M(I,4)*M(I,1)
960          Z(I,1)=Y(I)
970          IF Ej=1 AND I=1 THEN      ' initialisations spécifiques
980              Y(1)=0                ' pour le constituant : électron
990              Z(1,1)=0
1000         END IF
1010         FOR J=1 TO Cj
1020             Y(I)=Y(I)+C(J,I)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
1030             FOR K=1 TO Aj
1040                 Z(I,K)=Z(I,K)+C(J,I)*C(J,K)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
1050             NEXT K
1060         NEXT J
1070     NEXT I
1080
1090     corrections provisoires
1100     Bj=0
1110     FOR I=1 TO Aj
1120         X(I)=L(I,1)-Y(I)
1130         IF L(I,1)>1.E-20 AND Y(I)>100*L(I,1) THEN
1140             M(I,1)=M(I,1)/5
1150             L(I,2)=LOG(M(I,1))
1160             Bj=1
1170         END IF
1180     NEXT I
1190     IF Bj=1 THEN Lb13
1200     GOSUB Mat_inv
1210     GOSUB Mat_prd
1220     Bj=0
1230     FOR I=1 TO Aj
1240         IF ABS(W(I))>11.5 THEN W(I)=11.5*SGN(W(I))
1250         L(I,2)=W(I)+L(I,2)
1260         IF L(I,2)<-160 THEN
1270             L(I,2)=-160
1280             Ri=Ri+1
1290         END IF
1300         M(I,1)=EXP(L(I,2))
1310         IF ABS(W(I))>1.E-5 THEN Bj=1
1320     NEXT I
1330     IF Ri<3 THEN 1380
1340     DISP "UN CONSTITUANT ABSENT"
1350     WAIT 1
1360     IF Nj>3 THEN GOTO New
1370     GOTO Lb15
1380     IF Bj=1 THEN Lb13
1390
1400     re-calcul des concentrations des complexes
1410     FOR I=1 TO Cj
1420         M(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
1430         FOR J=1 TO Aj
1440             M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,2)
1450         NEXT J
1460         M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
1470     NEXT I
1480
1490     fin de la newton
1500
1510     calcul de la force ionique et de sigma de Mi
1520     R1=0
1530     Zj=0
1540     FOR I=1 TO Aj+Cj
1550         IF Ej=1 AND I=1 THEN 1580
1560         Zj=Zj+M(I,1)*M(I,2)*M(I,2)*.5
1570         R1=R1+M(I,1)*(M(I,5)=0)
1580     NEXT I
1590     IF Enab9=1 THEN 2330      ' Passage en configuration chimique
1600
1610     IF Ej=1 THEN      ' Artifice de calcul pour éliminer la

```





```

1620      Elec=M(1,1)          ' contribution d interaction de
1630      M(1,1)=0            ' l'électron avec les autres espèces.
1640      END IF
1650
1660      calcul du tableau (Zi+Zj)^2
1670      FOR I=1 TO Aj+Cj
1680        FOR J=1 TO Aj+Cj
1690          Pz(I,J)=(ABS(M(I,2))+ABS(M(J,2)))^2
1700        NEXT J
1710      NEXT I
1720
1730      calcul des coefficients d'interaction Bij et des log(gamma j)
1740      Ri=-.511*SQR(Zj)/(1+SQR(Zj))
1750      FOR I=1 TO Aj+Cj
1760        M(I,3)=Ri*M(I,2)^2
1770        IF M(I,5)=1 THEN 1880
1780        FOR J=1 TO Aj+Cj
1790          De(I,J)=0
1800          IF M(I,2)*M(J,2)>0 THEN 1870
1810          IF M(I,2)*M(J,2)<0 THEN
1820            De(I,J)=(.06+.6*Ie(G(I,J)))*ABS(M(I,2)*M(J,2))
1830            De(I,J)=De(I,J)/(1+1.5*Zj/ABS(M(I,2)*M(J,2)))^2
1840          END IF
1850          De(I,J)=De(I,J)+Ie(G(I,J))
1860          M(I,3)=M(I,3)+.25*Pz(I,J)*De(I,J)*M(J,1)
1870        NEXT J
1880        M(I,3)=LOG(10)*M(I,3)
1890      NEXT I
1900      IF Ej=1 THEN M(1,3)=0          ' Pas de coefficient d'activité pour
1910                                     l'électron
1920      calcul de la fonction Sigma *
1930      Rm=1+SQR(Zj)-1/(1+SQR(Zj))-2*LOG(1+SQR(Zj))
1940
1950      calcul de la fonction Psi(a1)
1960      Rn=.75*R1
1970      Rb=2*((1+2*Rn)/(1+Rn)^2-(LOG(1+Rn))/Rn)/Rn
1980
1990      calcul du "B" de l'activité de l'eau
2000      Be=0
2010      FOR I=1 TO Aj+Cj
2020        IF M(I,2)<=0 THEN 2070
2030        FOR J=1 TO Aj+Cj
2040          IF M(J,2)>0 THEN 2060
2050          Be=Be+Ie(G(I,J))*M(I,1)*M(J,1)*Pz(I,J)
2060        NEXT J
2070      NEXT I
2080      Nu=Be
2090      Be=Be/(2*Zj*R1)
2100
2110      calcul du log de l'activité de l'eau
2120      Oj=(LOG(10))*(1.022*Rm-Zj*Zj*(.06+.6*Be)*Rb-.5*R1*Zj*Be)-R1)/55.55
2130      IF EnabB=1 THEN Oj=0
2140
2150      calcul du coefficient osmotique
2160      Rp=-55.55*Oj/R1
2170      Bj=0
2180      FOR I=1 TO Cj
2190        Rk=0
2200        Rh=B(I,4)
2210        FOR J=1 TO Aj
2220          Rk=Rk+C(I,J)*M(J,3)
2230        NEXT J
2240        B(I,4)=B(I,3)+(Rk-M(I+Aj,3)-Oj*B(I,5))/LOG(10)
2250        IF ABS(Rh-B(I,4))>1.E-5 THEN Bj=1
2260      NEXT I
2270      IF Ej=1 THEN M(1,1)=Elec
2280      IF Bj=1 THEN
2290        Ra=Ra+1
2300        GOTO Lb12
2310      END IF
2320
2330      fin de la NEWTON - résultats - point suivant
2340
2350      Lb15: mémorisation des grandeurs calculées
2360      Fi(Nj)=Zj
2370      De(Nj)=EXP(Oj)
2380      Os(Nj)=Rp
2390      FOR I=1 TO Aj+Cj
2400        R(I,Nj)=M(I,1)
2410        Me(I,Nj)=M(I,3)
2420        Ov(Nj)=Ov(Nj)+M(I,1)*Me(I,Nj)/R1

```

```
2430 NEXT I
2440 Ind=Nj
2450 GOSUB Calc
2460 IF Nj=1 THEN MOVE Xcalc,Ycalc
2470 DRAW Xcalc,Ycalc
2480 Xe(Nj)=Xcalc
2490 Ye(Nj)=Ycalc
2500 Fin=Nj
2510 Nj=Nj+1
2520 IF Nj>Nstp OR Nj>100 THEN
2530 BEEP
2540 GOTO New
2550 END IF
2560 FOR I=1 TO Aj
2570 L(I,1)=L(I,1)+Dj*D(I,5)
2580 NEXT I
2590 Ra=1
2600 GOTO Lb12
2610 !
2620 Choix: ! choix du tracé
2630 OFF KEY
2640 GRAPHICS OFF
2650 INPUT "CLE DU TRACE",As#
2660 GOSUB Lec
2670 Clex=A(1)
2680 CleY=A(2)
2690 IF Clex=0 THEN 2940
2700 Es$=" ABSCISSE :"
2710 GOSUB Lb17
2720 INPUT Rcx
2730 PRINT " "
2740 PRINT TAB(20),"INDICE DEMANDE :";Rcx
2750 IF Rcx=0 OR Rcx=4 OR Rcx=5 OR Rcx=6 OR Rcx=7 THEN 2920
2760 PRINT " "
2770 PRINT " COMBINAISON ABSCISSE "
2780 FOR K=1 TO 2
2790 IF K=2 AND (Rcx=8 OR Rcx=9) THEN 2870
2800 DISP "ABS. "&Ds$(K);
2810 INPUT As#
2820 PRINT Ds$(K);":",As#
2830 GOSUB Lec
2840 FOR J=1 TO Aj*(K=1)+Cj*(K=2)
2850 Je(2,K,J)=A(J)
2860 NEXT J
2870 NEXT K
2880 Totx=0
2890 FOR K=1 TO Aj
2900 Totx=Totx+Je(2,1,K)
2910 NEXT K
2920 INPUT "PRISE DU LOGARITHME ? 0 ou (1=log) ou (2=Ln)",Lgx
2930 INPUT "FACTEUR MULTIPLICATIF D'ABSCISSE",Facta
2940 IF CleY=0 THEN 3190
2950 Es$=" ORDONNEE :"
2960 GOSUB Lb17
2970 INPUT Rcy
2980 PRINT " "
2990 PRINT TAB(20),"INDICE DEMANDE :";Rcy
3000 IF Rcy=0 OR Rcy=4 OR Rcy=5 OR Rcy=6 OR Rcy=7 THEN 3170
3010 PRINT " "
3020 PRINT " COMBINAISON ORDONNEE "
3030 FOR K=1 TO 2
3040 IF K=2 AND (Rcy=8 OR Rcy=9) THEN 3120
3050 DISP "ORD. "&Ds$(K);
3060 INPUT As#
3070 PRINT Ds$(K);":",As#
3080 GOSUB Lec
3090 FOR J=1 TO Aj*(K=1)+Cj*(K=2)
3100 Je(1,K,J)=A(J)
3110 NEXT J
3120 NEXT K
3130 Toty=0
3140 FOR K=1 TO Aj
3150 Toty=Toty+Je(1,1,K)
3160 NEXT K
3170 INPUT "PRISE DU LOGARITHME ? 0 ou (1=log) ou (2=Ln)",Lgy
3180 INPUT "FACTEUR MULTIPLICATIF D'ORDONNEE",Facto
3190 GRAPHICS ON
3200 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
3210 RETURN
3220 !
3230 Lb17: ! Sélection de l'abscisse et de l'ordonnée
```

```

3240 OUTPUT 2:CHR$(255);*
3250 -PRINT TAB(20);Es#
3260 PRINT " "
3270 PRINT TAB(10);" VOLUME AJOUTE .... (0)"
3280 PRINT TAB(10);"SOMME DE CONCENTRATIONS ... (1)"
3290 PRINT TAB(10);"SOMME D ACTIVITES ..... (2)"
3300 PRINT TAB(10);" COEFF.ACT.INDIV .. (3)"
3310 PRINT TAB(10);" ACTIVITE DE L EAU (4)"
3320 PRINT TAB(10);" FORCE IONIQUE .... (5)"
3330 PRINT TAB(10);" COEFF.OSMOTIQUE .. (6)"
3340 PRINT TAB(10);" COEFF.ACT.MOYEN .. (7)"
3350 PRINT TAB(10);" Nbr.MOLES TOTAL .. (8)"
3360 PRINT TAB(10);" COEFF.PARTAGE .... (9)"
3370 DISP " INDICE DESIRE ",
3380 RETURN
3390
3400 Tr1: échelles et axes
3410 OFF KEY
3420 DISP "MINI ET MAXI EN X ET Y",
3430 INPUT As#
3440 IF LEN(As#)<3 THEN 4000
3450 GOSUB Lec
3460 Xmin=A(1)
3470 Xmax=A(2)
3480 Ymin=A(3)
3490 Ymax=A(4)
3500 Tr2: GCLEAR
3510 VIEWPORT 0,133,25,100
3520 IF Xmax=0 THEN
3530 IF INT(LGT(ABS(Xmin)))=0 THEN
3540 Rx=0
3550 ELSE
3560 Rx=INT(LGT(ABS(Xmin)))-1
3570 END IF
3580 ELSE
3590 Rx=INT(LGT(ABS(Xmax)))-1
3600 END IF
3610 IF Ymax=0 THEN
3620 IF INT(LGT(ABS(Ymin)))=0 THEN
3630 Ry=0
3640 ELSE
3650 Ry=INT(LGT(ABS(Ymin)))-1
3660 END IF
3670 ELSE
3680 Ry=INT(LGT(ABS(Ymax)))-1
3690 END IF
3700 WINDOW Xmin-.07*(Xmax-Xmin),Xmax+.05*(Xmax-Xmin),Ymin-.05*(Ymax-Ymin),
Ymax+.05*(Ymax-Ymin)
3710 Xtic=.1*(Xmax-Xmin)
3720 Ytic=.1*(Ymax-Ymin)
3730 AXES Xtic,Ytic,Xmin,Ymin
3740 CSIZE 4,.5
3750 FOR I=Xmin+Xtic TO Xmax+Xtic STEP Xtic
3760 MOVE I,Ymin
3770 LORG 6
3780 IF I/10^Rx>=100 THEN
3790 LABEL USING "MDDD.D";I/10^Rx
3800 ELSE
3810 LABEL USING "MDD.D";I/10^Rx
3820 END IF
3830 NEXT I
3840 MOVE 10*Xtic+Xmin,Ymin
3850 LORG 7
3860 LABEL USING "4A,SDD";"*10^",Rx
3870 CSIZE 4,.4
3880 FOR I=Ymin+Ytic TO Ymax+Ytic STEP Ytic
3890 MOVE Xmin,I
3900 LORG 8
3910 IF I/10^Ry>=100 THEN
3920 LABEL USING "MDDD.D";I/10^Ry
3930 ELSE
3940 LABEL USING "MDD.D";I/10^Ry
3950 END IF
3960 NEXT I
3970 MOVE Xmin,10*Ytic+Ymin
3980 LORG 2
3990 LABEL USING "6A,SDD";" *10^",Ry
4000 RETURN
4010
4020 Expe: tracé des points expérimentaux
4030 OFF KEY
4040 INPUT "NOM DU FICHIER DE POINTS ( O S'IL N'Y EN A PAS )",Pts#

```

```

4050     IF Pts#="0" THEN 4180
4060     ASSIGN @Buf1 TO Pts#
4070     ENTER @Buf1;Nbr
4080     FOR I=1 TO Nbr
4090         ENTER @Buf1;Xexp(I),Yexp(I)
4100         MOVE Xexp(I),Yexp(I)
4110         DRAW Xexp(I),Yexp(I)
4120         LORG 5
4130         CSIZE 5,.6
4140         LABEL "+"
4150     NEXT I
4160     ASSIGN @Buf1 TO *
4170     GOTO 4040
4180     RETURN
4190 !
4200 Calc: ! calcul de l'abscisse et de l'ordonnée
4210 ! calcul de l'ordonnée
4220     IF Rcy=8 OR Rcy=9 THEN 4340
4230     IF Rcy=0 OR Rcy=4 OR Rcy=5 OR Rcy=6 OR Rcy=7 THEN
4240         Ycalc=Ind*Dj*(Rcy=0)+Oe(Ind)*(Rcy=4)+Fi(Ind)*(Rcy=5)+Os(Ind)*(Rcy=6)
4250         +EXP(Ov(Ind))*(Rcy=7)
4260         GOTO 4570
4270     END IF
4280     Ycalc=0
4290     FOR K=1 TO Aj
4300         Ycalc=Ycalc+Je(1,1,K)*(R(K,Ind))*((Rcy=1)+EXP(Me(K,Ind))*(Rcy=2))+EXP
4310         (Me(K,Ind))*(Rcy=3)
4320     NEXT K
4330     FOR K=1 TO Cj
4340         Ycalc=Ycalc+Je(1,2,K)*(R(K+Aj,Ind))*((Rcy=1)+EXP(Me(K+Aj,Ind))*(Rcy=2)
4350         )+EXP(Me(K+Aj,Ind))*(Rcy=3)
4360     NEXT K
4370     IF Rcy=8 OR Rcy=9 THEN
4380         Meta=0
4390         Meto=0
4400         FOR K=1 TO Aj
4410             IF Je(1,1,K)=0 THEN 4510
4420             IF M(K,5)=0 THEN
4430                 Meta=R(K,Ind)
4440             ELSE
4450                 Meta=R(K,Ind)
4460             END IF
4470             FOR J=1 TO Cj
4480                 IF M(J+Aj,5)=0 THEN
4490                     Meta=Meta+C(J,K)*R(J+Aj,Ind)
4500                 ELSE
4510                     Meta=Meta+C(J,K)*R(J+Aj,Ind)
4520                 END IF
4530             NEXT J
4540         NEXT K
4550         IF Rcy=8 THEN Ycalc=Gj*Meta+Xj*Meta
4560         IF Rcy=9 THEN Ycalc=Meta/Meta
4570     END IF
4580 ! calcul de l'abscisse
4590     IF Rcx=8 OR Rcx=9 THEN 4680
4600     IF Rcx=0 OR Rcx=4 OR Rcx=5 OR Rcx=6 OR Rcx=7 THEN
4610         Xcalc=Ind*Dj*(Rcx=0)+Oe(Ind)*(Rcx=4)+Fi(Ind)*(Rcx=5)+Os(Ind)*(Rcx=6)
4620         +EXP(Ov(Ind))*(Rcx=7)
4630         GOTO 4890
4640     END IF
4650     Xcalc=0
4660     FOR K=1 TO Aj
4670         Xcalc=Xcalc+Je(2,1,K)*(R(K,Ind))*((Rcx=1)+EXP(Me(K,Ind))*(Rcx=2))+EXP
4680         (Me(K,Ind))*(Rcx=3)
4690     NEXT K
4700     FOR K=1 TO Cj
4710         Xcalc=Xcalc+Je(2,2,K)*(R(K+Aj,Ind))*((Rcx=1)+EXP(Me(K+Aj,Ind))*(Rcx=2)
4720         )+EXP(Me(K+Aj,Ind))*(Rcx=3)
4730     NEXT K
4740     IF Rcx=8 OR Rcx=9 THEN
4750         Meta=0
4760         Meto=0
4770         FOR K=1 TO Aj
4780             IF Je(2,1,K)=0 THEN 4850
4790             IF M(K,5)=0 THEN
4800                 Meta=R(K,Ind)
4810             ELSE
4820                 Meta=R(K,Ind)
4830             END IF
4840             FOR J=1 TO Cj
4850                 IF M(J+Aj,5)=0 THEN
4860                     Meta=Meta+C(J,K)*R(J+Aj,Ind)
4870                 ELSE
4880                     Meta=Meta+C(J,K)*R(J+Aj,Ind)
4890                 END IF
4900             NEXT J
4910         NEXT K

```

```
4850 IF Rcx=3 THEN Xcalc=Gj*Meta+Xj*Meta
4870 IF Rcx=9 THEN Xcalc=Meta/Meta
4880 END IF
4890 IF Lgx=1 THEN Xcalc=LGT(Xcalc)
4900 IF Lgx=2 THEN Xcalc=LOG(Xcalc)
4910 Xcalc=Xcalc*Facta
4920 IF Lgy=1 THEN Ycalc=LGT(Ycalc)
4930 IF Lgy=2 THEN Ycalc=LOG(Ycalc)
4940 Ycalc=Ycalc*Facto
4950 RETURN
4960
4970 Mat_inv: ' inversion de matrice ( pour matrice symetrique )
4980 FOR Im=1 TO Aj
4990 Rc(Im)=0
5000 NEXT Im
5010 FOR Im=1 TO Aj
5020 Pm=0
5030 FOR Jm=1 TO Aj
5040 IF Rc(Jm)=2 OR ABS(Z(Jm,Jm))<ABS(Pm) THEN 5070
5050 Pm=Z(Jm,Jm)
5060 Km=Jm
5070 NEXT Jm
5080 IF ABS(Pm)=0 THEN
5090 DISP "MATRICE SINGULIERE";
5100 BEEP
5110 GOTO New
5120 END IF
5130 Rc(Km)=2
5140 Qm(Km)=1
5150 Qm(Km)=1/Pm
5160 Z(Km,Km)=0
5170 FOR Jm=1 TO Km-1
5180 Qm(Jm)=Z(Jm,Km)
5190 Qm(Jm)=(Rc(Jm)-1)*Z(Jm,Km)*Qm(Km)
5200 Z(Jm,Km)=0
5210 NEXT Jm
5220 FOR Jm=Km+1 TO Aj
5230 Qm(Jm)=(1-Rc(Jm))*Z(Km,Jm)
5240 Qm(Jm)=-Qm(Km)*Z(Km,Jm)
5250 Z(Km,Jm)=0
5260 NEXT Jm
5270 FOR Jm=1 TO Aj
5280 FOR Km=Jm TO Aj
5290 Z(Jm,Km)=Z(Jm,Km)+Qm(Jm)*Qm(Km)
5300 Z(Km,Jm)=Z(Jm,Km)
5310 NEXT Km
5320 NEXT Jm
5330 NEXT Im
5340 RETURN
5350
5360 Mat_prd: ' produit de matrice
5370 FOR Im=1 TO Aj
5380 W(Im)=0
5390 FOR Jm=1 TO Aj
5400 W(Im)=W(Im)+Z(Im,Jm)*X(Jm)
5410 NEXT Jm
5420 NEXT Im
5430 RETURN
5440
5450 Enregis: ' enregistrement
5460 OFF KEY
5470 GRAPHICS OFF
5480 OUTPUT 2;CHR*(255)&"K";
5490 Des$=""
5500 INPUT "ENREGISTREMENT DES DONNEES (0) OU D'UNE COURBE (1)",Pj
5510 IF Pj=1 THEN
5520 INPUT "NOM DU FICHIER DESTINATAIRE",Des$
5530 IF LEN(Des$)=0 THEN GOTO 6050
5540 INPUT "CE FICHIER A T-IL ETE DEJA CREE ",Pj
5550 IF Pj=0 THEN CREATE BDAT Des$,1,(5+2*Fin)*8
5560 ASSIGN @Buf2 TO Des$
5570 OUTPUT @Buf2;Fin,Xmin,Xmax,Ymin,Ymax
5580 FOR I=1 TO Fin
5590 OUTPUT @Buf2;Xe(I),Ye(I)
5600 NEXT I
5610 ASSIGN @Buf2 TO *
5620 GOTO 6050
5630 END IF
5640
5650 INPUT "NOM DU FICHIER DESTINATAIRE",Des$
5660 INPUT "CE FICHIER EXISTE T-IL DEJA",Pj
```

```
5670 IF Fj=1 THEN 3700
5680 DISP "RESERVATION DE PLACE"
5690 CREATE BDAT Des$,1,234+58*Aj+40*Cj+8*Aj*Cj+8*(Aj+Cj)^2
5700 ASSIGN @Buf2 TO Des$
5710 OUTPUT @Buf2;Aj,Cj,Rj,Ej,Xj,Gj,Dj,Bs$
5720 DISP "NOM DES CONSTITUANTS"
5730 FOR I=1 TO Aj
5740 OUTPUT @Buf2;Cs$(I)
5750 NEXT I
5760 DISP "COEFFICIENTS D'INTERACTION"
5770 FOR I=0 TO 15
5780 OUTPUT @Buf2;Ie(I)
5790 NEXT I
5800 DISP "COMPOSANTES CONSTITUANTS"
5810 FOR I=1 TO Aj
5820 FOR J=1 TO 6
5830 OUTPUT @Buf2;D(I,J)
5840 NEXT J
5850 NEXT I
5860 DISP "COEFFICIENTS DES COMPLEXES"
5870 FOR I=1 TO Aj
5880 FOR J=1 TO Cj
5890 OUTPUT @Buf2;C(J,I)
5900 NEXT J
5910 NEXT I
5920 DISP "COMPOSANTES COMPLEXES"
5930 FOR I=1 TO Cj
5940 FOR J=1 TO 5
5950 OUTPUT @Buf2;B(I,J)
5960 NEXT J
5970 NEXT I
5980 DISP "TABLEAU D'INTERACTION"
5990 FOR I=1 TO Aj+Cj
6000 FOR J=1 TO Aj+Cj
6010 OUTPUT @Buf2;G(I,J)
6020 NEXT J
6030 NEXT I
6040 ASSIGN @Buf2 TO *
6050 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
6060 GRAPHICS ON
6070 RETURN
6080 !
6090 Chargement: ! chargement des données (jeu de complexes, constantes,...)
6100 INPUT "NOM DU FICHER DE DONNEES",Do$
6110 ASSIGN @Buf2 TO Do$
6120 ENTER @Buf2;Aj,Cj,Rj,Ej,Xj,Gj,Dj,Bs$
6130 GOSUB Alloc
6140 FOR I=1 TO Aj
6150 ENTER @Buf2;Cs$(I)
6160 NEXT I
6170 FOR I=0 TO 15
6180 ENTER @Buf2;Ie(I)
6190 NEXT I
6200 FOR I=1 TO Aj
6210 FOR J=1 TO 6
6220 ENTER @Buf2;D(I,J)
6230 NEXT J
6240 NEXT I
6250 FOR I=1 TO Aj
6260 FOR J=1 TO Cj
6270 ENTER @Buf2;C(J,I)
6280 NEXT J
6290 NEXT I
6300 FOR I=1 TO Cj
6310 FOR J=1 TO 5
6320 ENTER @Buf2;B(I,J)
6330 NEXT J
6340 NEXT I
6350 FOR I=1 TO Aj+Cj
6360 FOR J=1 TO Aj+Cj
6370 ENTER @Buf2;G(I,J)
6380 NEXT J
6390 NEXT I
6400 ASSIGN @Buf2 TO *
6410 FOR I=1 TO Aj
6420 M(I,2)=D(I,1)
6430 NEXT I
6440 FOR I=1 TO Cj
6450 M(I+Aj,2)=B(I,1)
6460 NEXT I
6470 RETURN
```

```
6490 Rout_a: mise en cadiveau Xe(*), Ye(*) des valeurs calculees
6500 FOR I=1 TO 100
6510   Xc(I)=0
6520   Yc(I)=0
6530 NEXT I
6540 Fin=9
6550 Rw=1
6560 WHILE Rw<>0
6570   Fin=Fin+1
6580   IF Fin=101 THEN 6640
6590   Rw=0
6600   FOR I=1 TO Aj+Cj
6610     Rw=Rw+R(I,Fin)
6620   NEXT I
6630 END WHILE
6640 Fin=Fin-1
6650 FOR Ind=1 TO Fin
6660   DISP "POINT :",Ind
6670   GOSUB Calc
6680   Xc(Ind)=Xcalc
6690   Yc(Ind)=Ycalc
6700 NEXT Ind
6710 RETURN
6720
6730 Exploit: ! autres courbes sur les memes donnees
6740 OFF KEY
6750 GOSUB Choix
6760 IF Clex=0 AND Clay=0 AND Bm=0 THEN 6790
6770 Bm=0
6780 GOSUB Rout_a
6790 INPUT "ECHELLE : IMPOSEE (0) - AUTO (1) - SUPERPOS. (2)",Ech
6800 IF Ech=2 THEN 6980
6810 IF Ech=1 THEN
6820   Xmax=-1.E+99
6830   Ymax=-1.E+99
6840   Xmin=1.E+99
6850   Ymin=1.E+99
6860   FOR Ind=1 TO Fin
6870     IF Xc(Ind)<Xmin THEN Xmin=Xc(Ind)
6880     IF Yc(Ind)<Ymin THEN Ymin=Yc(Ind)
6890     IF Xc(Ind)>Xmax THEN Xmax=Xc(Ind)
6900     IF Yc(Ind)>Ymax THEN Ymax=Yc(Ind)
6910   NEXT Ind
6920   IF Xmin=Xmax THEN Xmin=Xmin-1.E-5
6930   IF Ymin=Ymax THEN Ymin=Ymin-1.E-5
6940   GOSUB Tr2
6950 ELSE
6960   GOSUB Tr1
6970 END IF
6980 FOR Ind=1 TO Fin
6990   IF Ind=1 THEN MOVE Xc(Ind),Yc(Ind)
7000   DRAW Xc(Ind),Yc(Ind)
7010 NEXT Ind
7020 IMAGE "POINT :",3D," X=",MD.5DE," Y=",MD.5DE
7030 ON KNOB .1 GOSUB Kn
7040 GOTO New
7050
7060 Kn: Ind=Ind+SGN(KNOBX)
7070 IF Ind>Fin THEN Ind=Fin
7080 IF Ind<1 THEN Ind=1
7090 DISP USING 7020;Ind,Xc(Ind),Yc(Ind)
7100 RETURN
7110
7120 New: serveur principal
7130 ON KEY 0 LABEL " CALCUL" RECOVER Calcul
7140 ON KEY 1 LABEL " CHOIX " GOSUB Choix
7150 ON KEY 2 LABEL " ECHELLE " GOSUB Tr1
7160 ON KEY 3 LABEL " ENREGIS. " GOSUB Enregis
7170 ON KEY 4 LABEL " VERIFICATION" RECOVER Verif
7180 ON KEY 5 LABEL " EXPLOITATION" RECOVER Exploit
7190 ON KEY 6 LABEL " GRAPHIQUES" RECOVER Graph
7200 ON KEY 7 LABEL " PTS. EXPE. " GOSUB Expe
7210 ON KEY 8 LABEL "MEMORISATION" RECOVER Memor
7220 ON KEY 9 LABEL " PRINT. " RECOVER Flg25
7230 GOTO New
7240
7250 Verif: serveur de controle
7260 OFF KNOB
7270 ON KEY 0 LABEL " COMPLEXE" RECOVER Flg1
7280 ON KEY 1 LABEL " CONSTITU." RECOVER Flg2
```

```

7290 ON KEY 2 LABEL " [ ].INIT." RECOVER Flg3
7300 ON KEY 3 LABEL " INTERACT." RECOVER Flg4
7310 ON KEY 5 LABEL " SORTIE" RECOVER Flg5
7320 ON KEY 7 LABEL " ASSIST " RECOVER Assist
7330 OFF KEY 4
7340 OFF KEY 5
7350 OFF KEY 8
7360 OFF KEY 9
7370 GOTO Verif
7380 !
7390 Flg1: ! vérification des complexes en mémoire
7400 IMAGE BA,2X,2D,2X,16A,2X,8A,2X,MDD,4X,9A,2X,MDD.DDD,3X,4A
7410 GRAPHICS OFF
7420 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7430 FOR Iv=1 TO Cj
7440 Ps$=" AQ."
7450 IF B(Iv,2)=1 THEN Ps$="ORG."
7460 As$=" "
7470 FOR Jv=1 TO Aj
7480 As$=As$&" "&VAL$(C(Iv,Jv))
7490 NEXT Jv
7500 PRINT USING 7400;"COMPLEXE",Iv,As$,"DESHYDR.",B(Iv,5),"Log BETA:",B(I
v,3),Ps$
7510 NEXT Iv
7520 GOTO Verif
7530 !
7540 Flg2: ! vérification des constituants
7550 IMAGE 12A,2X,2D,2X,12A,2X,6A,2X,SD,2X,4A
7560 GRAPHICS OFF
7570 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7580 PRINT " "
7590 FOR Iv=1 TO Aj
7600 Ps$=" AQ."
7610 IF D(Iv,2)=1 THEN Ps$="ORG."
7620 PRINT USING 7550;"CONSTITUANT",Iv,Cs$(Iv),"CHARGE",D(Iv,1),Ps$
7630 NEXT Iv
7640 GOTO Verif
7650 !
7660 Flg3: ! vérification des conditions initiales
7670 GRAPHICS OFF
7680 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7690 PRINT TAB(1),"CONST. MOL.INIT.AQ [ ].INIT.ORG. CONC.AJOUTEE"
7700 PRINT " "
7710 IMAGE 2X,DD,5X,3(SD.2DE,5X)
7720 FOR Iv=1 TO Aj
7730 PRINT USING 7710;Iv,D(Iv,3),D(Iv,4),D(Iv,5)
7740 NEXT Iv
7750 PRINT USING "2/,20A,7X,D.3DE";"MASSE D'EAU INITIALE",Gj
7760 PRINT USING "24A,3X,D.3DE";"VOLUME INITIAL ORGANIQUE",Xj
7770 PRINT USING "17A,10X,D.DDE";"INCREMENT D'AJOUT",Dj
7780 GOTO Verif
7790 !
7800 Flg4: ! vérification des interactions
7810 GRAPHICS OFF
7820 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7830 PRINT TABXY(2,15),"TABLEAU D'INTERACTION"
7840 PRINT " "
7850 FOR Iv=1 TO Aj+Cj
7860 As$=" "
7870 FOR Jv=1 TO Aj+Cj
7880 As$=As$&" "&VAL$(G(Iv,Jv))
7890 NEXT Jv
7900 PRINT "LIGNE",Iv,As$
7910 NEXT Iv
7920 PRINT " "
7930 PRINT TAB(10),"COEFFICIENTS D'INTERACTION"
7940 FOR Iv=1 TO 15
7950 IF Ia(Iv)=0 THEN 7970
7960 PRINT TAB(15),Iv,Ie(Iv)
7970 NEXT Iv
7980 GOTO Verif
7990 !
8000 Flg5: ! renvoi au serveur principal
8010 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
8020 GRAPHICS ON
8030 ON (Pj+1) GOTO New,Flg51
8040 !
8050 Graph: ! serveur graphique
8060 ON KEY 0 LABEL " RESTORE" RECOVER Flg14
8070 ON KEY 1 LABEL " -->GRA1" RECOVER Flg6
8080 ON KEY 2 LABEL " -->GRA2" RECOVER Flg7
8090 ON KEY 3 LABEL " -->GRA3" RECOVER Flg8

```



```
8100 ON KEY 5 LABEL " SORTIE " GOTO New
8110 ON KEY 6 LABEL " GRA1-->" RECOVER Flg9
8120 ON KEY 7 LABEL " GRA2-->" RECOVER Flg10
8130 ON KEY 8 LABEL " GRA3-->" RECOVER Flg11
8140 OFF KEY 4
8150 OFF KEY 9
8160 GOTO 8160
8170 Flg6: !MISE EN MEMOIRE SUR GRA_A
8180 GSTORE Gra_a(*)
8190 I=1
8200 GOSUB Flg12
8210 GOTO Graph
8220 Flg7: !MISE EN MEMOIRE SUR GRA_B
8230 GSTORE Gra_b(*)
8240 I=2
8250 GOSUB Flg12
8260 GOTO Graph
8270 Flg8: !MISE EN MEMOIRE SUR GRA_C
8280 GSTORE Gra_c(*)
8290 I=3
8300 GOSUB Flg12
8310 GOTO Graph
8320 Flg9: !MISE EN ECRAN DE GRA_A
8330 GSTORE Gra_s(*)
8340 GLOAD Gra_a(*)
8350 I=1
8360 GOSUB Flg13
8370 GOTO Graph
8380 Flg10: !MISE EN ECRAN DE GRA_B
8390 GSTORE Gra_s(*)
8400 GLOAD Gra_b(*)
8410 I=2
8420 GOSUB Flg13
8430 GOTO Graph
8440 Flg11: !MISE EN ECRAN DE GRA_C
8450 GSTORE Gra_s(*)
8460 GLOAD Gra_c(*)
8470 I=3
8480 GOSUB Flg13
8490 GOTO Graph
8500 Flg13: !ECHELLE
8510 Xmin=We(1,I)
8520 Xmax=We(2,I)
8530 Ymin=We(3,I)
8540 Ymax=We(4,I)
8550 IF Xmin+Xmax+Ymin+Ymax=0 THEN 8570
8560 WINDOW Xmin-.07*(Xmax-Xmin),Xmax+.05*(Xmax-Xmin),Ymin-.05*(Ymax-Ymin),Y
max+.05*(Ymax-Ymin)
8570 RETURN
8580 !
8590 Flg12: !
8600 We(1,I)=Xmin
8610 We(2,I)=Xmax
8620 We(3,I)=Ymin
8630 We(4,I)=Ymax
8640 RETURN
8650 !
8660 Flg14: !RESTORE
8670 GLOAD Gra_s(*)
8680 GOTO Graph
8690 !
8700 Memor: ! serveur de memorisation
8710 ON KEY 1 LABEL " -->MEM1" RECOVER Flg15
8720 ON KEY 2 LABEL " -->MEM2" RECOVER Flg16
8730 ON KEY 3 LABEL " -->MEM3" RECOVER Flg17
8740 ON KEY 4 LABEL " -->MEM4" RECOVER Flg18
8750 ON KEY 5 LABEL " SORTIE " GOTO New
8760 ON KEY 6 LABEL " MEM1-->" RECOVER Flg19
8770 ON KEY 7 LABEL " MEM2-->" RECOVER Flg20
8780 ON KEY 8 LABEL " MEM3-->" RECOVER Flg21
8790 ON KEY 9 LABEL " MEM4-->" RECOVER Flg22
8800 OFF KEY 0
8810 GOTO Memor
8820 Flg15: I=1
8830 GOSUB Flg23
8840 GOTO Memor
8850 Flg16: I=2
8860 GOSUB Flg23
8870 GOTO Memor
8880 Flg17: I=3
8890 GOSUB Flg23
8900 GOTO Memor
```

```

9910 F1g18: I=4
9920   30SUB F1g23
9930   30TO Memor
9940 F1g19: I=1
9950   30SUB F1g24
9960   30TO Memor
9970 F1g20: I=2
9980   30SUB F1g24
9990   30TO Memor
9000 F1g21: I=3
9010   30SUB F1g24
9020   30TO Memor
9030 F1g22: I=4
9040   30SUB F1g24
9050   30TO Memor
9060 F1g23: MISE EN MEMOIRE
9070   OFF KEY
9080   Xjmem(I)=Xj
9090   Gjmem(I)=Gj
9100   FOR J=1 TO 100
9110     FOR K=1 TO Aj+Cj
9120       Ma(K,J,I)=R(K,J)
9130       Mo(K,J,I)=Me(K,J)
9140     NEXT K
9150     Mu(J,I)=Oe(J)
9160     Mb(J,I)=Fi(J)
9170   NEXT J
9180   RETURN
9190
9200 F1g24: Rappel en memoire
9210   OFF KEY
9220   Xj=Xjmem(I)
9230   Gj=Gjmem(I)
9240   FOR J=1 TO 100
9250     FOR K=1 TO Aj+Cj
9260       R(K,J)=Ma(K,J,I)
9270       Me(K,J)=Mo(K,J,I)
9280     NEXT K
9290     Oe(J)=Mu(J,I)
9300     Fi(J)=Mb(J,I)
9310   NEXT J
9320   Bm=1
9330   RETURN
9340
9350 F1g25: selection imprimante
9360   OFF KEY
9370   INPUT "DENOMINATION ",Fs$
9380   INPUT "PREMIER ET DERNIER POINTS ",Ass$
9390   30SUB Lec
9400   Prt=A(1)
9410   PrtB=A(2)
9420   30STORE Gra_s(*)
9430   30SUB Rout_a
9440   30SUB Tr2
9450   PRINTER IS 701 : designe l'imprimante
9460   PRINT USING "50A,2/":Fs$
9470   IMAGE 3D,2(10X,MD,SDE)
9480   FOR Ind=PrtA TO PrtB
9490     DISP "POINT ",Ind
9500     IF Ind=PrtA THEN MOVE Xe(Ind),Ye(Ind)
9510     DRAW Xe(Ind),Ye(Ind)
9520     PRINT USING 9470:Ind,Xe(Ind),Ye(Ind)
9530     NEXT Ind
9540     PRINT USING "3/:"
9550     PRINTER IS 1
9560     30LOAD Gra_s(*)
9570     30TO New
9580
9590 Assi: GRAPHICS OFF
9600   OUTPUT 2:CHR$(255)&"K":
9610   PRINT "          *** REGISTRES ACCESSIBLES A L'OPERATEUR ***"
9620   PRINT " "
9630   PRINT " Log decimal de la const.thermodynamique du complexe i :
(1,3) "
9640   PRINT " Nombre de molecules d'eau formées avec le complexe i :
(1,5) "
9650   PRINT " Coefficient du complexe i par rapport au constituant j :
(1,J) "
9660   PRINT " "
9670   PRINT " Molarité initiale aqueuse du constituant i
(1,3) "
9680   PRINT " Molarité initiale organique du constituant i
(1,4) "
9690   PRINT " Concentration ajoutée du constituant i
(1,5) "
9700   PRINT " "
9710   PRINT " Masse d'eau (en kilogrammes)
j"

```

```
9720 PRINT " Volume de phase organique (en litres) : X
j"
9730 PRINT " Incrément d'ajout : D
j"
9740 PRINT " "
9750 PRINT " Coefficient d'interaction numéro i : I
e(i)"
9760 GOTO Verif
9770
9780 Alloc: ! reservation de place
9790 ALLOCATE Cs$(Aj)[10],D(Aj,6),C(Cj,Aj),B(Cj,5),G(Aj+Cj,Aj+Cj)
9800 ALLOCATE R(Aj+Cj,100),L(Aj,2),M(Aj+Cj,5),Pz(Aj+Cj,Aj+Cj)
9810 ALLOCATE Da(Aj+Cj,Aj+Cj)
9820 ALLOCATE W(Aj),Y(Aj),X(Aj),Z(Aj,Aj),Je(2,2,Cj+Aj)
9830 ALLOCATE Rc(Aj),Qm(Aj),Qm(Aj),Me(Aj+Cj,100),Ma(Aj+Cj,100,4)
9840 ALLOCATE Mo(Aj+Cj,100,4)
9850 RETURN
9860 !
9870 Lec: ' décodage des entrées
9880 As$=As$&" "
9890 FOR J=1 TO 40
9900 A(J)=0
9910 NEXT J
9920 Fj=0
9930 Fa=0
9940 FOR Le=1 TO LEN(As$)
9950 IF Fa=1 THEN 10020
9960 IF As$[Le,Le]<>" " THEN
9970 Fb=Le
9980 Fj=Fj+1
9990 Fa=1
10000 END IF
10010 GOTO 10060
10020 IF As$[Le,Le]=" " THEN
10030 A(Fj)=VAL(As$[Fb,Le-1])
10040 Fa=0
10050 END IF
10060 NEXT Le
10070 As$=" "
10080 RETURN
10090 !
10100 END
```

**ANNEXE III**

**PROGRAMME AFFINEX**

A. EXPRESSION ANALYTIQUE DES DERIVEES

Dans la méthode des moindres carrés intervient la dérivée de la variable d'affinement par rapport à tous les paramètres,  $\ln\beta_{T_j}$  et  $B_i$ . La présentation du chapitre III met en évidence que toutes ces dérivées résultent d'une combinaison linéaire des A+C éléments de base

$$\frac{\partial \ln [\text{constituant}]}{\partial P} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \ln \beta_{\text{complexe}}}{\partial P}$$

A étant le nombre de constituants, et C le nombre de complexes.

L'obtention de ces intermédiaires de calcul fondamentaux passe par la dérivation du système :

$$\begin{array}{l} \text{A} \\ \text{équations} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} q_{Xc} = v[X] + v \sum x \beta [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e + \bar{v} \sum x \bar{\beta} [M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{C} \\ \text{équations} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \ln \beta_{T_j} = \ln \beta_j + \ln \gamma_M^m X^x H^h E^e + \omega \ln a_W - m \ln \gamma_M - \dots - x \ln \gamma_X - h \ln \gamma_H \end{array} \right.$$

Chacun des termes qui le composent fournit en effet une dérivée qui se présente également sous la forme d'une combinaison de ces mêmes éléments de base. Ceci autorise une écriture matricielle du système dérivé :

$$V_i(P) = M_{i,j} \otimes E_j(P)$$

Sans aller jusqu'à en expliciter tous les termes, nous indiquons dans les pages qui suivent les expressions développées des dérivées fondamentales qui servent à l'établissement de la matrice M.

1. Notations.

- Le coefficient stoechiométrique du constituant j dans le complexe i sera noté C(i,j)
- $Z_i$  est la charge de l'espèce i

- [i] désignera aussi bien la concentration d'un constituant que celle d'un complexe. Seules les bornes de sommation permettront la distinction.

$$- \bar{z}_{ij}^2 = \frac{1}{4} ( |z_i| + |z_j| )^2$$

- Les éléments de base sont contenus dans le tableau Elb (i) avec  $1 \leq i \leq A+C$

### 2. Composantes de la dérivée de la force ionique

L'expression de la force ionique de la solution est :

$$I = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^A z_i^2 [i]}_{\text{constituants}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^C z_j^2 [j]}_{\text{complexes}}$$

et sa dérivée par rapport à un paramètre  $P_k$  quelconque :

$$\frac{\partial I}{\partial P_k} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^A (z_i^2 [i] + \sum_{j=1}^C z_i^2 C(j,i)[j]) \frac{\partial \ln[i]}{\partial P_k} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C z_j^2 [j] \frac{\partial \ln \beta_j}{\partial P_k}$$

Les coefficients de la combinaison des termes de base apparaissent clairement.

Ils sont affectés dans le tableau La(\*) selon :

$$1 \leq i \leq A \quad L_a(i) = 0,5 \quad (z_i^2 [i] + \sum_{j=1}^C z_j^2 C(j,i) [j])$$

$$A < i \leq A+C \quad L_a(i) = 0,5 z_i^2 [i]$$

### 3. Composantes de la dérivée de $\sum_i m_i$

Exprimée dans le système de notation adopté, la somme des molalités des espèces s'écrit

$$\sum_{i=1}^A [i] + \sum_{j=1}^C [j]$$

et sa dérivée à une forme semblable à celle de la force ionique à l'exception des charges :

$$\frac{\partial(\Sigma m_i)}{\partial P_k} = \sum_{i=1}^A ([i] + \sum_{j=1}^C C(j,i) [j]) \frac{\partial \text{Ln}[i]}{\partial P_k} + \sum_{j=1}^C [j] \frac{\partial \text{Ln}\beta_j}{\partial P_k}$$

Le tableau  $Mu$  (\*) contiendra des composantes de cette dérivée :

$$1 < i < A \quad \quad \quad Mu(i) = ([i] + \sum_{j=1}^C C(j,i) [j])$$

$$A < i < A+C \quad \quad \quad Mu(i) = [i]$$

#### 4. Dérivées des concentrations de toutes les espèces

Ces termes apparaissent fréquemment dans les calculs et il est avantageux de les affecter une fois pour toutes dans le tableau  $Ep$  (\*, \*)

Si  $i$  désigne un constituant :

$$\frac{\partial [i]}{\partial P_k} = [i] \frac{\partial \text{Ln}[i]}{\partial P_k}$$

Si  $i$  désigne un complexe

$$\frac{\partial [i]}{\partial P_k} = [i] \sum_{j=1}^A C(i, j) \frac{\partial \text{Ln}[j]}{\partial P_k} + [i] \frac{\partial \text{Ln}\beta_i}{\partial P_k}$$

soit  $Ep(i, j) = [i] C(i, j)$  pour  $(A < i < A+C)$  et  $(1 < j < A)$

$Ep(i, i) = [i]$  pour  $(1 < i < A+C)$

$Ep(i, j) = 0$  dans les autres cas

5. Dérivée du coefficient d'activité

L'expression du coefficient d'activité de l'espèce i issue de la théorie de Bromley est :

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Ln}(10) \left[ \frac{-0,511 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \sum_{j=1}^{A+C} \left( \frac{(0,06 + 0,6 B_i^j) |Z_i Z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_i Z_j|} I\right)^2} + B_i^j \right) Z_{ij}^2 [j] \right]$$

$Z_i Z_j > 0$

En posant

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6 B_i^j) |Z_i Z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_i Z_j|} I\right)^2} + B_i^j$$

on calcule

$$\frac{\partial(\dot{B}_{ij})}{\partial P_k} = \left[ 1 + \frac{0,6 |Z_i Z_j|}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_i Z_j|} I\right)^2} \right] \frac{\partial B_i^j}{\partial P_k} - \frac{3(0,06 + 0,6 B_i^j)}{\left(1 + \frac{1,5}{|Z_i Z_j|} I\right)^3} \frac{\partial I}{\partial P_k}$$

$Bt(i,j)$

Dans cette expression,  $\frac{\partial B_i^j}{\partial P_k}$  est toujours nul sauf lorsque  $P_k = B_i^j$ . Le facteur qui le précède est indépendant des éléments de base et fera partie du vecteur  $V_i$ .

Les coefficients de la dérivée  $\frac{\partial \dot{B}_{ij}}{\partial P_k}$  sont donc  $Bt(i,j)La(1)$ .

$$\frac{\partial}{\partial P_k} \left( -\frac{0,511\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) = \frac{-0,511}{2\sqrt{I}(1 + \sqrt{I})^2} \frac{\partial I}{\partial P_k} = A1 \frac{\partial I}{\partial P_k}$$

Les composantes de cette dérivée seront :  $A1 La(1)$

D'où l'expression générale de la dérivée du coefficient d'activité :

$$\frac{\partial \text{Ln}\gamma_i}{\partial P_k} = \text{Ln}(10) \left[ \frac{-0,511 Z_i^2}{2\sqrt{I}(1 + \sqrt{I})^2} \frac{\partial I}{\partial P_k} + \sum_{j=1}^{A+C} \left( [j] \frac{\partial \dot{B}_{ij}}{\partial P_k} + \dot{B}_{ij} \frac{\partial [j]}{\partial P_k} \right) \right]$$

$Z_i Z_j > 0$



qui écrite en termes de composantes, donne :

$$\left( \frac{\partial \text{Ln} \gamma_i}{\partial P_k} \right)_1 = \text{Ln}(10) [A_l L_a(1) + \sum_{j=1}^{A+C} \bar{Z}_{ij}^2 ([j]_{Bt(i,j)} L_a(1) + B_{ij}^{EP(j,1)})] \\ \text{Et}(i,1) \quad Z_i Z_j > 0$$

6. Dérivée de l'activité de l'eau

Toujours selon la théorie de Bromley, l'activité de l'eau s'écrit :

$$\text{Ln } a_W = - \frac{\sum m_i}{55,55} \left( 1 - \text{Ln}(10) [A_\gamma |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I}}{3} \sigma(\sqrt{I}) - (0,06 + 0,6 B) |Z_+ Z_-| \frac{I}{2} \psi(aI) - \frac{I}{2}] \right)$$

avec  $\sigma(\sqrt{I}) = \frac{3}{I^{3/2}} \left( 1 + \sqrt{I} - \frac{1}{1 + \sqrt{I}} - 2 \text{Ln}(1 + \sqrt{I}) \right)$

$$\psi(aI) = \frac{2}{aI} \left( \frac{1 + 2 aI}{(1+aI)^2} - \frac{\text{Ln}(1 + aI)}{aI} \right)$$

$$a = \frac{1,5}{|Z_+ Z_-|} \quad \text{et} \quad |Z_+ Z_-| = \frac{2I}{\sum m_i}$$

$$B = \frac{4 \sum_{i=1}^{A+C} \sum_{j=1}^{A+C} B_{ij}^j \bar{Z}_{ij}^2 [i][j] \quad Z_i > 0 \quad Z_j \leq 0}{(\sum_i m_i)(\sum_i m_i Z_i^2)} = \frac{N}{(\sum m_i)(\sum m_i Z_i^2)}$$

- La dérivation du "B" exige d'abord celle de son numérateur N.

$$\frac{\partial N}{\partial P_k} = \sum_i \sum_j \bar{Z}_{ij}^2 \left( [i][j] \left( \frac{\partial B_{ij}^j}{\partial P_k} \right) + B_{ij}^j [i] \frac{\partial [j]}{\partial P_k} + B_{ij}^j [j] \frac{\partial [i]}{\partial P_k} \right)$$

Ici encore apparaît un terme indépendant des coefficients de base,  $[i][j] \bar{z}_{ij}^2$ .

Les composantes de  $\frac{\partial N}{\partial P}$  sont placées dans le tableau  $\tau$  (\*).

La dérivée de "B" devient :

$$\frac{\partial B}{\partial P_k} = \frac{4}{(\sum m_i)^2 4 I^2} \left( 2 I (\sum m_i) \frac{\partial N}{\partial P_k} - N \left( 2 I \frac{\partial (\sum m_i)}{\partial P_k} + 2 \sum m_i \frac{\partial I}{\partial P_k} \right) \right)$$

dont les composantes sont :

$$\left( \frac{\partial B}{\partial P_k} \right)_1 = \frac{1}{(\sum m_i)^2 I^2} \left( 2 I (\sum m_i) \tau_{au}(1) - N (2 I \mu_u(1) + 2 \sum m_i L_a(1)) \right)$$

-  $\ln a_W$  peut se décomposer en quatre termes :

$$\ln a_W = \alpha - \beta - \epsilon - \delta$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{2 \ln(10)}{55,55} A_\gamma \left( 1 + \sqrt{I} - \frac{1}{1 + \sqrt{I}} - 2 \ln(1 + \sqrt{I}) \right)$$

$$\beta = \frac{\ln(10)}{55,55} (0,06 + 0,6 B) I^2 \Psi(aI)$$

$$\epsilon = \frac{\ln(10)}{2 * 55,55} \left( \sum_i m_i \right) BI$$

$$\delta = \frac{\sum m_i}{55,55}$$

Les dérivées de chacun des ces termes sont :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial P_k} = \frac{\ln(10) A_\gamma}{55,55} \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^2} \frac{\partial I}{\partial P_k}$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial P_k} = \frac{\text{Ln}(10)}{55,55} (I^2 \Psi(aI) 0,6 \frac{\partial B}{\partial P_k} + 2(0,06 + 0,6 B) I \Psi(aI) \frac{\partial I}{\partial P_k} + (0,06 + 0,6 B) I^2 \frac{3}{4} g(I) \frac{\partial(\Sigma m_i)}{\partial P_k} )$$

$$\text{avec } \frac{3}{4} g(I) = \frac{-3(2 + 7 aI + 10 (aI)^2 + 5(aI)^3)}{2(aI)^2 (1 + aI)^4} + \frac{3 \text{Ln}(1 + aI)}{(aI)^3}$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial P_k} = \frac{\text{Ln}(10)}{2 * 55,55} (BI \frac{\partial(\Sigma m_i)}{\partial P_k} + (\Sigma m_i) \frac{\partial B}{\partial P_k} I + \Sigma m_i B \frac{\partial I}{\partial P_k} )$$

$$\frac{\partial D}{\partial P_k} = \frac{\partial(\Sigma m_i)}{\partial P_k} \frac{1}{55,55}$$

Note. Les quantités encadrées correspondent aux termes qui ne dépendent pas des éléments de base. Dans l'écriture matricielle

$$V_i(P) = M_{i,j} \otimes E_j(P)$$

ils seront affectés dans le vecteur  $V_i(P)$  avec le signe opposé.

Les composantes de la dérivée de l'activité de l'eau sont contenues dans le tableau  $D_0(*)$  et le terme particulier est noté  $TCO$ .

On a donc :

$$\frac{\partial \text{Ln } a_w}{\partial P_k} = TCO(P_k) + \sum_{l=1}^{A+C} D_0(1) E_{lb}(1)$$

7. Dérivée de la variable d'affinement  $\frac{\partial V}{\partial P_k}$

7.1. La variable d'affinement est une somme de concentrations.

$$\frac{\partial V}{\partial P_k} = \frac{\partial}{\partial P_k} \left( \sum_{\text{Sel}} [i] \right) = \sum_{\text{Sel}} \frac{\partial [i]}{\partial P_k} \quad (\text{Sel} = \text{Sélection})$$

Si i est un constituant  $\frac{\partial [i]}{\partial P_k} = [i] \frac{\partial \text{Ln} [i]}{\partial P_k}$

Si i est un complexe  $\frac{\partial [i]}{\partial P_k} = [i] \sum_{j=1}^A C(i,j) \frac{\partial \text{Ln}[j]}{\partial P_k} + [i] \frac{\partial \text{Ln} \beta_i}{\partial P_k}$

7.2. La variable d'affinement est l'activité de l'eau.

$$\frac{\partial a_W}{\partial P_k} = a_W \frac{\partial \text{Ln} a_W}{\partial P_k} = a_W \left( TCO(P_k) + \sum_{l=1}^{A+C} DO_l(1) * Elb(1) \right)$$

7.3. La variable d'affinement est le coefficient osmotique.

$$\phi = - \frac{55,55}{\sum m_i} \text{Ln} a_W$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_k} = \frac{1}{\sum m_i} \left( -55,55 \frac{\partial \text{Ln} a_W}{\partial P_k} - \phi \frac{\partial (\sum m_i)}{\partial P_k} \right)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial P_k} = \frac{1}{\sum m_i} \left( -55,55 TCO - 55,55 \sum_{l=1}^{A+C} DO_l(1) Elb(1) - \phi \sum_{l=1}^{A+C} Mu(1) Elb(1) \right)$$

7.4. La variable d'affinement est le coefficient d'activité moyen.

$$\text{Ln } \gamma_{\pm} = \frac{A+C}{\sum_{i=1} m_i} \frac{m_i}{\sum_j m_j} \text{Ln } \gamma_i$$

$$\frac{\partial \gamma_{\pm}}{\partial P_k} = \gamma_{\pm} \frac{\partial \text{Ln } \gamma_{\pm}}{\partial P_k} = \frac{\gamma_{\pm}}{(\sum_j m_j)^2} \sum_{i=1}^{A+C} m_i \left( \frac{\partial \text{Ln } \gamma_i}{\partial P_k} (\sum_j m_j) - \text{Ln } \gamma_i \frac{\partial (\sum_j m_j)}{\partial P_k} \right)$$

$$= \frac{\gamma_{\pm}}{(\sum_j m_j)^2} \left[ \sum_{i=1}^{A+C} (TCA(i, P_k) (\sum_j m_j) m_i + \sum_{l=1}^{A+C} m_l Et(i, l) (\sum_j m_j) Elb(l) \right.$$

$$\left. - \text{Ln } \gamma_i \text{ Mu}(l) Elb(l) \right)$$

7.5. La variable d'affinement est le coefficient de partage.

Si  $\bar{M}$  désigne la concentration totale du métal M en phase organique, et M sa concentration en phase aqueuse, le coefficient de partage s'écrit :

$$D = \frac{\bar{M}}{M}$$

d'autre part  $n_M = \bar{v} \bar{M} + v M$

$$0 = \bar{v} \frac{\partial \bar{M}}{\partial P_k} + v \frac{\partial M}{\partial P_k}$$

$$\frac{\partial D}{\partial P_k} = D \frac{\partial \text{Ln} D}{\partial P_k} = D \left[ \frac{1}{\bar{M}} \frac{\partial \bar{M}}{\partial P_k} - \frac{1}{M} \frac{\partial M}{\partial P_k} \right] \text{ soit } \frac{\partial D}{\partial P_k} = D \left( \frac{1}{\bar{M}} + \frac{1}{M} \frac{\bar{v}}{v} \right) \frac{\partial \bar{M}}{\partial P_k}$$

B. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES UTILISEES PAR AFFINEX.

( autres que celles déjà déclarées dans le G.MODEX )

<i>Cn</i>	correction maximale enregistrée $\Delta_{\max}^{\circ}$ ( III.13 ) sur les $\text{Ln } \beta_T$ .
<i>Conv</i>	registre indiquant si la convergence est atteinte (1) ou non (0).
<i>Corrmax</i>	correction maximale autorisée $\Delta_{\max}$ ( III.13 ). Initialisée à 0,5.
<i>Crlx1</i>	coefficient de relaxation intervenant dans la correction des B . ( initialisé à 1 ).
<i>Ect1</i> <i>Ect2</i>	écarts- types $EC_1$ et $EC_2$ ( II.53 ).
<i>Enab10</i>	registre de contrôle limitant le nombre de cycles d'affinement (0), ou ne le limitant pas (1). (initialisé à 1 ).
<i>Enab20</i>	registre de contrôle permettant de freiner les corrections sur les constantes de stabilité (1) ou bien d'appliquer la correction inté- grale (0) , ( initialisé à 1 ).
<i>Enab701</i>	registre d'envoi des résultats intermédiaires sur l'imprimante (1) ( initialisé à 1 ).
<i>Ncou</i>	nombre de courbes prises en compte pour l'affinement.
<i>Npaf</i>	nombre de paramètres à affiner .
<i>Nptot</i>	nombre total de points expérimentaux.
<i>Rej</i>	seuil de rejet de points.
<i>Rj</i>	nombre de coefficients d'interaction.
<i>S1</i>	somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et expérimentales. (II.43)
<i>S2</i>	somme $S'$ , ( II.52 ).
<i>Tco</i>	terme dépendant du paramètre courant provenant de la dérivation de l'activité de l'eau .
<i>Tour</i>	numéro du cycle d'affinement.
<i>Bt(i, j)</i>	terme dérivé intermédiaire ( Annexe III.A.5 ).
<i>Caf(i)</i>	registre indiquant si le paramètre i est affiné (1) ou non (0).
<i>Corr(i, j)</i>	coefficient de corrélation entre les paramètres i et j .
<i>Do(i)</i>	dérivée du logarithme de l'activité de l'eau ( Annexe III.A.6 ).
<i>Dv(i)</i>	dérivée de la variable d'affinement par rapport au paramètre i.
<i>Elb(i)</i>	tableau contenant les dérivées de base ( III.9 ).

<i>Ep(i,i)</i>	dérivées des concentrations des espèces (Annexe III.A.4)
<i>Er(i)</i>	erreur sur le paramètre <i>i</i> .
<i>Et(i,i)</i>	dérivées des coefficients d'activité (Annexe III.A.5).
<i>La(i)</i>	dérivée de la force ionique (Annexe III.A.2).
<i>Mu(i)</i>	dérivée du terme $\sum m_i$ (Annexe III.A.3).
<i>Of(i)</i>	correction brute sur le paramètre <i>i</i> .
<i>Ta(i,j)</i>	matrice des dérivées $(b_{j,k})$ ( II.50 ).
<i>Tca(i)</i>	terme dépendant du paramètre courant provenant de la dérivation du coefficient d'activité de l'espèce <i>i</i> .
<i>Td(i)</i>	tableau correspondant au vecteur colonne $(a_j)$ ( II.49 ).
<i>Vc(i)</i>	vecteur colonne permettant d'accéder aux éléments de base : $V_i(P)$ , (Annexe III.A.6).
<i>Z(i,j)</i>	matrice intervenant dans la procédure de Gauss-Newton ( I.19 ). C'est également la matrice désignée par $M_{i,j}$ dans l'annexe III.A.6 qui permet d'obtenir les dérivées de base.

```
10
20
30 :
40 :
50 :
60 :
70 :
80 :
90
100 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
110 GRAPHICS ON
120 GCLEAR
130 PRINT TABXY(28,9),"A . F . F . I . N . E . X"
140 WAIT 1
150 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
160 DIM As$(62),Ds$(3)[15],Ys$(80),A(40),Bs$(50),Ie(0:15),Xexp(50),Yexp(
170 50)
180 DIM De(50,12),Fi(50,12),Os(50,12),Rjp(50,12),Aimem(12),Nbrmem(12),Xj
190 mem(12)
200 DIM Gmem(12),Xmem(50,12),Ymem(50,12)
210 INTEGER Gra_a(1:7500)
220 DIM Ycalc(50),Xcalc(50),Pts$(8)[20],Ts$(40)
230 Ds$(1)=" CONSTITUANT "
240 Ds$(2)=" COMPLEXE "
250 Ys$="-----"
260
270 !
280 ! chargement et contrôle des données
290 GOSUB Chargement
300 Pj=1
310 ON KEY 0 LABEL " CONTROLE " RECOVER Verif
320 WAIT 2
330 Flg8: Pj=0
340 !
350 Start: ! initialisations de variables de contrôle
360 Cr1x1=1
370 Corrxmax=.5
380 Enab10=1 ! PAS DE LIMITATION DE CYCLES D'AFFINEMENT
390 Enab701=1 ! RESULTATS PARTIELS SUR IMPRIMANTE
400 Enab9=0 ! CONFIGURATION "THERMODYNAMIQUE"
410 Enab20=1 ! FREINAGE HOMOTHETIQUE DES BETA
420 GOSUB Choix
430 !
440 Courbes: !
450 INPUT "NOMBRE DE COURBES",Ncou
460 FOR I=1 TO Ncou
470 DISP "COURBE NUMERO ";I;" NOM DU FICHIER DE DONNEES EXPE";
480 INPUT Pts$(I)
490 NEXT I
500 GOSUB Tr1 ! tracé des axes
510 GOSUB Tr2
520 GOSUB Expe ! affichage des points expérimentaux
530 !
540 Aff: ! adresse de renvoi pour un nouvel
550 ! affinement sur les mêmes données
560 OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
570 GCLEAR
580 Hj=0
590 Conv=0
600 Ect1=0
610 Prim=0
620 Tour=1
630 DISP "MODIFICATION DES VARIABLES ET DES AUTORISATIONS <CONTINUE> "
640 PAUSE
650 !
660 ! entrée et décodage de la clef d'affinement
670 DISP "CLEF D'AFFINEMENT";
680 INPUT As$
690 Afs$=As$
700 GOSUB Lec
710 IF Fj>Cj+Rj THEN
720 BEEP
730 DISP "ERREUR"
740 WAIT 2
750 GOTO 630
760 END IF
770 Npaf=0
780 Aofs$=""
790 FOR I=1 TO Cj+Rj
800 Er(I)=0
810 Caf(I)=A(I)
820 Npaf=Npaf+A(I)
830 IF Caf(I)=1 THEN Aofs$=Aofs$&VAL$(I)&","
840 NEXT I
850 INPUT "SEUIL DE REJET (en multiple de l'ecart type)",Rej
```



```

320
330      envoi des donnees sur imprimante
340      OUTPUT 701;"FICHIER DE DONNEES : ";Do$,Ys$
350      Pj2=1
360      PRINTER IS 701
370      GOTO Flg2
380 Flg4: PRINT " "
390      GOTO Flg1
900 Flg7: Pj2=0
910      PRINT " "
920      PRINTER IS 1
930      FOR I=1 TO Ncou
940          OUTPUT 701;"COURBE NUMERO :";I;"      FICHIER : ";Pts$(I)
950      NEXT I
960      OUTPUT 701;CHR$(10);"VALEURS INITIALES DES PARAMETRES : "
970      FOR I=1 TO Cj+Rj
980          IF I<=Cj THEN OUTPUT 701 USING "MDD.4D,A,#";B(I,3),"/"
990          IF I>Cj THEN OUTPUT 701 USING "MD.4D,A,#";Ie(I-Cj),"/"
1000     NEXT I
1010     OUTPUT 701
1020     OUTPUT 701;CHR$(10);"CLEF D'AFFINEMENT : ";Afs$
1030     OUTPUT 701;"SEUIL DE REJET :";Rej
1040     OUTPUT 701;CHR$(10);Ys$
1050     OUTPUT 701;"Commentaires :";
1060     OUTPUT 701 USING "7/,80A";Ys$      ' fin de la procédure d'impression
1070 !
1080     IF Npaf=0 THEN Conv=1
1090     PRINT TABXY(5,1),"TOUR      EC.TYPES:      GLOBAL      -      MATRICE"
1100     PRINT TABXY(5,10),"TOUR      PARAMETRES AFFINES :","Aos$"
1110 !
1120 Calcul: ! début des calculs
1130     OFF KEY
1140     ON KEY 0 LABEL "      STOP" GOTO New
1150     ON KEY 5 LABEL " RESULTATS" GOTO 6900
1160 !
1170 ! initialisation des tableaux
1180     FOR I=1 TO Npaf
1190         FOR J=1 TO Npaf
1200             Ta(I,J)=0
1210         NEXT J
1220         Dv(I)=0
1230         Td(I)=0
1240     NEXT I
1250     Nptot=0
1260 !
1270 ! changement de courbe      (Lc indice de courbe)
1280     FOR Lc=1 TO Ncou
1290         Nbr=Nbrmem(Lc)
1300         Xj=Xjmem(Lc)
1310         Gj=Gjmem(Lc)
1320         Nptot=Nptot+Nbr
1330         IF Rcx1<>Rcx OR Rcy1<>Rcy THEN
1340             DISP " ERREUR SUR LES INDICES DE CONTROLE D'ABSCISSE OU D'ORDONN
EE"
1350             BEEP      ! contrôle de la compatibilité des données
1360             WAIT 2
1370             GOTO New
1380         END IF
1390         FOR N=1 TO Nbr
1400             Xexp(N)=Xmem(N,Lc)
1410             Yexp(N)=Ymem(N,Lc)
1420         NEXT N
1430 !
1440 Flg10: FOR N=1 TO Nbr      ! N indice du point courant
1450     FOR I=1 TO Aj
1460         L(I,1)=Lmem(I,N,Lc)
1470         IF L(I,1)=0 THEN L(I,1)=1.E-20
1480         M(I,4)=Gj*(D(I,2)=0)+Xj*(D(I,2)=1)
1490         M(I,5)=D(I,2)
1500         IF Prim=0 THEN      ! initialisation au premier tour (prim=0)
1510             M(I,1)=1.E-10*(L(I,1)<=0)+(L(I,1)>0)*L(I,1)/(2*M(I,4))
1520         ELSE
1530             M(I,1)=R(I,1,N,Lc)
1540         END IF
1550         IF Ej=1 AND I=1 THEN M(I,1)=1.E-20
1560         L(I,3)=LOG(M(I,1))
1570     NEXT I
1580     FOR I=1 TO Cj      ! initialisation des log bêta
1590         IF Prim=1 THEN B(I,4)=Br(I,N,Lc)
1600         IF Prim=0 AND N=1 THEN B(I,4)=B(I,3)
1610         IF Enab9=1 THEN B(I,4)=B(I,3)
1620         M(I+Aj,4)=Gj*(B(I,2)=0)+Xj*(B(I,2)=1)

```

```

1630          M(I+Aj,5)=B(I,2)
1640          NEXT I
1650
1660 !tracé des axes et des points expérimentaux
1670          IF Conv=1 AND N=1 THEN
1680              IF Lc=1 THEN
1690                  OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
1700                  GRAPHICS ON
1710                  GLOAD Gra_a(*)
1720              END IF
1730          END IF
1740          Nj=1
1750          Ra=1
1760 !          début de la NEWTON
1770 Lb12:      Uj=0
1780              Ri=0
1790 Lb13:      Uj=Uj+1
1800              IF Uj>199 THEN
1810                  DISP "SOLUTION INTROUVABLE "
1820                  GOTO New
1830              END IF
1840              FOR I=1 TO Aj
1850                  FOR J=1 TO Aj
1860                      Z(I,J)=0
1870                  NEXT J
1880                  Y(I)=0
1890              NEXT I
1900              IMAGE "TOUR :",3D,"          COURBE :",2D,"          POINT :",2D,"
CYCLES : ( ",3D,3X,3D," )"
1910              DISP USING 1900;Tour,Lc,N,Ra,Uj
1920 !
1930 ! calcul des concentrations des complexes
1940          FOR I=1 TO Cj
1950              M(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
1960              FOR J=1 TO Aj
1970                  M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,3)
1980              NEXT J
1990              M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
2000          NEXT I
2010          FOR I=1 TO Aj
2020              Y(I)=M(I,4)*M(I,1)
2030              Z(I,I)=Y(I)
2040              IF Ej=1 AND I=1 THEN
2050                  Y(1)=0
2060                  Z(1,1)=0
2070              END IF
2080              FOR J=1 TO Cj
2090                  Y(I)=Y(I)+C(J,I)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
2100                  FOR K=1 TO Aj
2110                      Z(I,K)=Z(I,K)+C(J,I)*C(J,K)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
2120                  NEXT K
2130              NEXT J
2140          NEXT I
2150 !
2160 ! corrections provisoires
2170          Bj=0
2180          FOR I=1 TO Aj
2190              X(I)=L(I,1)-Y(I)
2200              IF L(I,1)<>0 AND Y(I)>100*L(I,1) THEN
2210                  M(I,1)=M(I,1)/5
2220                  L(I,3)=LOG(M(I,1))
2230                  Bj=1
2240              END IF
2250          NEXT I
2260          IF Bj=1 THEN Lb13
2270          Dm=Aj
2280          GOSUB Mat_inv
2290 !
2300 ! produit matriciel et obtention des corrections brutes
2310          FOR I=1 TO Aj
2320              W(I)=0
2330              FOR J=1 TO Aj
2340                  W(I)=W(I)+Z(I,J)*X(J)
2350              NEXT J
2360          NEXT I
2370 ! correction des concentrations libres
2380          Bj=0
2390          FOR I=1 TO Aj
2400              IF ABS(W(I))>11.5 THEN W(I)=11.5*SGN(W(I))
2410              L(I,3)=W(I)+L(I,3)
2420              IF L(I,3)<-160 THEN
2430                  L(I,3)=-160

```

```

2440         Ri=Ri+1
2450         END IF
2460         M(I,1)=EXP(L(I,3))
2470         IF ABS(W(I))>1.E-3 THEN Bj=1          test de renvoi
2480     NEXT I
2490     IF Ri<3 THEN 2530
2500     DISP "UN CONSTITUANT ABSENT"
2510     WAIT 1
2520     IF Nj>3 THEN GOTO New
2530     IF Bj=1 THEN Lb13
2540 !
2550 ! re-calcul des concentrations des complexes
2560     FOR I=1 TO Cj
2570         M(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
2580         FOR J=1 TO Aj
2590             M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,3)
2600         NEXT J
2610         M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
2620     NEXT I
2630     IF Ej=1 THEN
2640         Elec=M(1,1)
2650         M(1,1)=0
2660     END IF
2670 !
2680 ! calcul de la force ionique et de sigma de Mi
2690     R1=0
2700     Zj=0
2710     FOR I=1 TO Aj+Cj
2720         Zj=Zj+M(I,1)*M(I,2)*M(I,2)*.5
2730         R1=R1+M(I,1)*(M(I,5)=0)
2740     NEXT I
2750     IF Enab9=1 THEN 3430
2760 !
2770 ! calcul de tableau (|Zi|+|Zj|)^2
2780     FOR I=1 TO Aj+Cj
2790         FOR J=1 TO Aj+Cj
2800             Pz(I,J)=(ABS(M(I,2))+ABS(M(J,2)))^2
2810         NEXT J
2820     NEXT I
2830 !
2840 ! calcul des coefficients d'interaction Bij et des log(gamma j)
2850     Ri=-.511*SQR(Zj)/(1+SQR(Zj))
2860     FOR I=1 TO Aj+Cj
2870         M(I,3)=Ri*M(I,2)^2
2880         IF M(I,5)=1 THEN 2990
2890         FOR J=1 TO Aj+Cj
2900             De(I,J)=0
2910             IF M(I,2)*M(J,2)>0 THEN 2980
2920             IF M(I,2)*M(J,2)<0 THEN
2930                 De(I,J)=(.06+.6*Ie(G(I,J)))*ABS(M(I,2)*M(J,2))
2940                 De(I,J)=De(I,J)/(1+1.5*Zj/ABS(M(I,2)*M(J,2)))^2
2950             END IF
2960             De(I,J)=De(I,J)+Ie(G(I,J))
2970             M(I,3)=M(I,3)+.25*Pz(I,J)*De(I,J)*M(J,1)
2980         NEXT J
2990         M(I,3)=LOG(10)*M(I,3)
3000         IF Ej=1 AND I=1 THEN M(1,3)=0
3010     NEXT I
3020 !
3030 ! calcul de la fonction Sigma *
3040     Rm=1+SQR(Zj)-1/(1+SQR(Zj))-2*LOG(1+SQR(Zj))
3050 !
3060 ! calcul de la fonction Psi (aI)
3070     Rn=.75*R1
3080     Rb=2*((1+2*Rn)/(1+Rn)^2-(LOG(1+Rn))/Rn)/Rn
3090 !
3100 ! calcul du "B" de l'activité de l'eau
3110     Be=0
3120     FOR I=1 TO Aj+Cj
3130         IF M(I,2)<=0 THEN 3180
3140         FOR J=1 TO Aj+Cj
3150             IF M(J,2)>0 THEN 3170
3160             Be=Be+Ie(G(I,J))*M(I,1)*M(J,1)*Pz(I,J)
3170         NEXT J
3180     NEXT I
3190     Nu=Be
3200     Be=Be/(2*Zj*R1)
3210 !
3220 ! calcul du log de l'activité de l'eau
3230     Oj=(LOG(10))*(1.022*Rm-Zj*Zj*(.06+.6*Be)*Rb-.5*R1*Zj*Be)-R1)/55.5
3240 !

```

```

3250 : calcul du coefficient osmotique
3260 Rp=-33.55*Oj/R1
3270 Bj=0
3280 FOR I=1 TO Cj
3290 Rk=0
3300 Rh=B(I,4)
3310 FOR J=1 TO Aj
3320 Rk=Rk+C(I,J)*M(J,3)
3330 NEXT J
3340 B(I,4)=B(I,3)+(Rk-M(Aj+I,3)-Oj*B(I,5))/LOG(10)
3350 IF ABS(Rh-B(I,4))>1.E-5 THEN Bj=1
3360 NEXT I
3370 IF Bj=1 THEN
3380 Ra=Ra+1
3390 GOTO Lb12
3400 END IF
3410 IF Ej=1 THEN M(1,1)=Elec
3420 !
3430 Fin: ! fin de la newton
3440 !
3450 ! mémorisation des grandeurs fondamentales calculées
3460 FOR I=1 TO Aj+Cj
3470 R(I,1,N,Lc)=M(I,1)
3480 IF I>Aj THEN Br(I-Aj,N,Lc)=B(I-Aj,4)
3490 R(I,2,N,Lc)=M(I,3)
3500 NEXT I
3510 Fi(N,Lc)=Zj
3520 Oe(N,Lc)=EXP(Oj)
3530 Os(N,Lc)=Rp
3540 GOSUB Calc_y ! calcul de Ycalc
3550 IF Prim=0 THEN 3650
3560 ! rejet de point
3570 IF ABS(Yexp(N)-Ycalc(N))>Rej*Ect3 THEN
3580 Rjp(N,Lc)=1
3590 Nptot=Nptot-1
3600 BEEP 80,.2
3610 PRINT TABXY(60,1),NjLc
3620 GOTO 5630
3630 END IF
3640 Rjp(N,Lc)=0
3650 IF Conv=1 THEN
3660 GOSUB Calc_x
3670 IF N=1 OR Rjp(N-1,Lc)=1 THEN MOVE Xcalc(N),Ycalc(N)
3680 DRAW Xcalc(N),Ycalc(N)
3690 GOTO 5620
3700 END IF
3710 IF Enab9=1 THEN 4940
3720 !
3730 ! CALCUL DES DERIVEES
3740 ! bloc de calcul des termes INDEPENDANTS du paramètre
3750 !
3760 IF Ej=1 THEN M(1,1)=0
3770 Al=-.511/(2*SQR(Zj)*(1+SQR(Zj))^2)
3780 !
3790 ! composantes des dérivées de la force ionique -> La(*)
3800 FOR I=1 TO Aj
3810 La(I)=M(I,1)*M(I,2)^2*.5
3820 FOR J=1 TO Cj
3830 La(I)=La(I)+C(J,I)*M(J+Aj,2)^2*M(J+Aj,1)*.5
3840 NEXT J
3850 NEXT I
3860 FOR I=1 TO Cj
3870 La(I+Aj)=.5*M(I+Aj,2)^2*M(I+Aj,1)
3880 NEXT I
3890 !
3900 ! composante des dérivées de sigma Mi -> Mu(*)
3910 FOR I=1 TO Aj
3920 Mu(I)=M(I,1)*(M(I,5)=0)
3930 FOR J=1 TO Cj
3940 Mu(I)=Mu(I)+C(J,I)*M(J+Aj,1)*(M(J+Aj,5)=0)
3950 NEXT J
3960 NEXT I
3970 FOR I=1 TO Cj
3980 Mu(I+Aj)=M(I+Aj,1)*(M(I+Aj,5)=0)
3990 NEXT I
4000 !
4010 ! composantes de d( [espèce] ) / d(P) -> Ep(*,*)
4020 IF Ej=1 THEN M(1,1)=Elec
4030 FOR I=1 TO Aj+Cj
4040 Ep(I,I)=M(I,1)
4050 NEXT I

```

```

4060      FOR J=1 TO Aj
4070      FOR I=1 TO Cj
4080      Ep(I+Aj,J)=M(I+Aj,1)*C(I,J)
4090      NEXT I
4100      NEXT J
4110 !
4120 ! calcul du tableau Bt(*)
4130      FOR I=1 TO Aj+Cj
4140      FOR J=1 TO Aj+Cj
4150      IF M(I,2)*M(J,2)=0 THEN 4170
4160      Bt(I,J)=-3*(.06+.6*Ie(G(I,J)))/(1+1.5*Zj/ABS(M(I,2)*M(J,2)
4170      )^3
4180      NEXT J
4190      NEXT I
4200 ! calcul des composantes des termes d(Ln Gamma J)/dP -> Et(*,*)
4210      IF Ej=1 THEN M(1,1)=0
4220      FOR J=1 TO Aj+Cj
4230      IF M(J,5)=1 THEN 4340
4240      FOR I=1 TO Aj+Cj
4250      Et(J,I)=0
4260      FOR K=1 TO Aj+Cj
4270      IF M(K,5)=1 OR M(K,2)*M(J,2)>0 THEN 4290
4280      Et(J,I)=Et(J,I)+.25*Pz(K,J)*(M(K,1)*Bt(K,J)*La(I)+De(J,K)
4290      *Ep(K,I))
4300      NEXT K
4310      Et(J,I)=Et(J,I)+A1*La(I)*M(J,2)^2
4320      Et(J,I)=LOG(10)*Et(J,I)
4330      IF Ej=1 AND J=1 THEN Et(1,I)=0
4340      NEXT I
4350 !
4360 ! dérivation de l'activité de l'eau -> Do(*)
4370 ! calcul de la fonction To
4380      To=-3*(2+7*Rn+10*Rn^2+5*Rn^3)/(2*Rn^2*(1+Rn)^4)+3*LOG(1+Rn)/Rn^
4390      3
4400 ! calcul des termes de d(N)
4410      FOR K=1 TO Aj+Cj
4420      Tau(K)=0
4430      FOR I=1 TO Aj+Cj
4440      IF M(I,2)<=0 THEN 4490
4450      FOR J=1 TO Aj+Cj
4460      IF M(J,5)=1 OR M(J,2)>0 THEN 4480
4470      Tau(K)=Tau(K)+Ie(G(I,J))*Pz(I,J)*M(I,1)*Ep(J,K)+M(J,1)*E
4480      p(I,K))
4490      NEXT J
4500      NEXT I
4510      NEXT K
4520 !
4530 ! calcul des termes de d("B")
4540 ! et des termes de l'activité de l'eau
4550      FOR I=1 TO Aj+Cj
4560      Ome(I)=(2*Zj*R1*Tau(I)-Nu*(2*Zj*Mu(I)+R1*2*La(I)))/(R1^2*Zj^2
4570      )
4580      Ro(I)=.511*LOG(10)*SQR(Zj)*La(I)/(55.55*(1+SQR(Zj))^2)
4590      An(I)=(Zj*Rb*.6*Ome(I)+(.06+.6*Be)*(2*Rb*La(I)+Zj*To*Mu(I))*
4600      LOG(10)*Zj/55.55
4610      Ga(I)=(Nu*La(I)/(2*Zj)+Zj*R1*Ome(I)+Nu*Mu(I)/(2*R1))*LOG(10)/
4620      (2*55.55)
4630      Do(I)=Ro(I)-An(I)-Ga(I)-Mu(I)/55.55
4640      NEXT I
4650 !
4660 ! composition de la matrice de coefficients
4670      FOR I=1 TO Aj+Cj
4680      FOR J=1 TO Aj+Cj
4690      Z(I,J)=0
4700      NEXT J
4710      NEXT I
4720      FOR I=1 TO Aj
4730      Z(I,I)=M(I,4)*M(I,1)
4740      IF Ej=1 AND I=1 THEN Z(1,1)=0
4750      FOR J=1 TO Cj
4760      FOR K=1 TO Aj
4770      Z(I,K)=Z(I,K)+C(J,I)*C(J,K)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
4780      NEXT K
4790      NEXT J
4800      NEXT I
4810      FOR I=1 TO Cj
4820      FOR J=1 TO Aj+Cj
4830      Z(I+Aj,J)=Et(I+Aj,J)+B(I,5)*Do(J)+(I+Aj=J)*(J>Aj)
4840      FOR K=1 TO Aj
4850      Z(I+Aj,J)=Z(I+Aj,J)-C(I,K)*Et(K,J)
4860      NEXT K

```

```

4870         NEXT J
4880     NEXT I
4890
4900 ! inversion de la matrice
4910     Dm=Aj+Cj
4920     GOSUB Mat_inv
4930
4940 ! calcul des termes DEPENDANTS du parametre
4950     Pk=0
4960     FOR P=1 TO Cj+Rj           ! P indice du parametre
4970         IF Caf(P)=0 THEN 5530
4980         Pk=Pk+1
4990         IF P<=Cj THEN 5240
5000
5010 ! calcul des termes provenant de la dérivation des coefficients d'activité
5020     FOR J=1 TO Aj+Cj
5030         Tca(J)=0
5040         IF M(J,5)=1 THEN 5100
5050         FOR I=1 TO Aj+Cj
5060             IF M(I,2)*M(J,2)>0 THEN 5090
5070             IF M(I,2)*M(J,2)<0 THEN Tca(J)=Tca(J)+.25*Pz(I,J)*M(I,1)*
(1+.6*ABS(M(I,2)*M(J,2)))/(1+1.5*Zj/ABS(M(I,2)*M(J,2)))^2*(P-Cj=G(I,J))*LOG(10)
5080             IF M(I,2)*M(J,2)=0 THEN Tca(J)=Tca(J)+.25*Pz(I,J)*M(I,1)*
LOG(10)*(P-Cj=G(I,J))
5090         NEXT I
5100     NEXT J
5110
5120 ! calcul du terme provenant de la dérivation de l'eau -> Tco
5130     Tco=0
5140     FOR I=1 TO Aj+Cj
5150         IF M(I,2)<=0 THEN 5200
5160         FOR J=1 TO Aj+Cj
5170             IF M(J,2)>0 THEN 5190
5180             Tco=Tco+Pz(I,J)*M(I,1)*M(J,1)*(P-Cj=G(I,J))
5190         NEXT J
5200     NEXT I
5210     Tco=Tco/(2*Zj*R1)
5220     Tco=-Zj*Tco*LOG(10)*(.6*Zj*Rb+.5*R1)/55.55
5230
5240 ! constitution du vecteur particulier -> Vc(*)
5250     IF Enab9=1 THEN
5260         FOR I=1 TO Aj
5270             Vc(I)=-C(P,I)*M(P+Aj,1)*M(P+Aj,4)
5280         NEXT I
5290         GOTO 5420
5300     END IF
5310     FOR I=1 TO Cj
5320         IF P<=Cj THEN
5330             Vc(I+Aj)=(P=I)
5340         ELSE
5350             Vc(I+Aj)=-Tca(I)-B(I,5)*Tco
5360             FOR J=1 TO Aj
5370                 Vc(I+Aj)=Vc(I+Aj)+C(I,J)*Tca(J)
5380             NEXT J
5390         END IF
5400     NEXT I
5410
5420 ! produit matriciel ( obtention des éléments de base ) -> Elb(*)
5430     FOR I=1 TO Aj+Cj
5440         Elb(I)=0
5450         FOR J=1 TO Aj+Cj
5460             Elb(I)=Elb(I)+Z(I,J)*Vc(J)
5470         NEXT J
5480     NEXT I
5490
5500 ! calcul de la dérivée de la variable d'affinement
5510     GOSUB Calc_dv
5520     Td(Pk)=Td(Pk)+(Yexp(N)-Ycalc(N))*Dv(Pk)
5530     NEXT P
5540
5550 ! accumulation dans la matrice des dérivées au point N
5560     FOR Pk1=1 TO Npaf
5570         FOR Pk2=Pk1 TO Npaf
5580             Ta(Pk1,Pk2)=Ta(Pk1,Pk2)+Dv(Pk1)*Dv(Pk2)
5590             Ta(Pk2,Pk1)=Ta(Pk1,Pk2)           ! matrice symétrique
5600         NEXT Pk2
5610     NEXT Pk1
5620     S1=S1+(Yexp(N)-Ycalc(N))^2
5630     NEXT N
5640     NEXT Lc
5650     Ecti=SQR(S1/(Nptot-Npaf))
5660
5670 ! fin du cycle général

```

```

5680 ! dispositions de sortie des résultats, partielle ou définitive
5690     IF Conv=1 THEN
5700         DISP USING "1CA,2X,MD.3DE": "ECART TYPE : ", Ec11
5710         OUTPUT 701;CHR$(10)
5720         IF Hj=1 THEN OUTPUT 701;"***** AFFINEMENT INTERRO
MPU *****";CHR$(10)
5730         OUTPUT 701;"VALEUR FINALE ET ERREURS DES PARAMETRES : "
5740         FOR I=1 TO Cj+Rj
5750             IF I<=Cj THEN OUTPUT 701 USING 6580;I;B(I,3);Er(I)
5760             IF I>Cj THEN OUTPUT 701 USING 6580;I-Cj;Ie(I-Cj);Er(I)
5770         NEXT I
5780         OUTPUT 701 USING "/",15A";"POINTS REJETES : "
5790         IMAGE "(",2D,"",D,"",#
5800         FOR I=1 TO Lc
5810             FOR J=1 TO N
5820                 IF Rjp(J,I)=1 THEN OUTPUT 701 USING 5790;I,J
5830             NEXT J
5840         NEXT I
5850         OUTPUT 701;CHR$(10);CHR$(10)
5860         DUMP GRAPHICS #701
5870         OUTPUT 701;CHR$(12)
5880         BEEP
5890         GOTO New
5900     END IF
5910 ! inversion de la matrice des dérivées
5920     FOR I=1 TO Npaf
5930         FOR J=1 TO Npaf
5940             Z(I,J)=Ta(I,J)
5950         NEXT J
5960     NEXT I
5970     Dm=Npaf
5980     GOSUB Mat_inv
5990
6000 ! produit matriciel --> calcul des corrections brutes -> Of(*)
6010     FOR I=1 TO Npaf
6020         Of(I)=0
6030         FOR J=1 TO Npaf
6040             Of(I)=Of(I)+Z(I,J)*Td(J)
6050         NEXT J
6060     NEXT I
6070
6080 ! calcul de S* -> S2
6090     S2=0
6100     FOR I=1 TO Npaf
6110         S2=S2+Of(I)*Td(I)
6120     NEXT I
6130     Ect2=SQR((S1-S2)/(Nptot-Npaf))
6140     Ect3=Ect1
6150
6160 ! calcul des coefficients de corrélation -> Corr(*,*)
6170     Pk1=0
6180     FOR I=1 TO Cj+Rj
6190         IF Caf(I)=0 THEN 6270
6200         Pk1=Pk1+1
6210         Pk2=0
6220         FOR J=1 TO Cj+Rj
6230             IF Caf(J)=0 THEN 6260
6240             Pk2=Pk2+1
6250             Corr(I,J)=Z(Pk1,Pk2)/SQR(Z(Pk1,Pk1)*Z(Pk2,Pk2))
6260         NEXT J
6270     NEXT I
6280
6290 ! freinage des corrections des constantes de stabilité
6300     Bj=0
6310     IF Enab20=0 THEN 6400
6320     Pk=0
6330     Cn=-1.E+100
6340     FOR I=1 TO Cj
6350         IF Caf(I)=0 THEN 6390
6360         Pk=Pk+1
6370         IF ABS(Of(Pk))>Corrmax THEN Bj=1
6380         IF ABS(Of(Pk))>Cn THEN Cn=ABS(Of(Pk))
6390     NEXT I
6400     IF Bj=0 THEN Cn=Corrmax
6410
6420 ! correction des paramètres
6430     Prim=1
6440     Pk=0
6450     FOR I=1 TO Cj+Rj
6460         IF Caf(I)=0 THEN 6540
6470         Pk=Pk+1
6480         Er(I)=3*Ect1*SQR(Z(Pk,Pk)/LOG(10)) ! erreur sur le paramètre

```

```
6490     IF I=Cj THEN
6500         B(I,3)=B(I,3)+Of(Pk)*(Corrmax/Cn)/LOG(10)
6510     ELSE
6520         Ie(I-Cj)=Ie(I-Cj)+Of(Pk)*Cr1x1
6530     END IF
6540     NEXT I
6550 !
6560 Imppar: ! affichage des paramètres
6570     IMAGE MD.5DE,3X,#
6580     IMAGE DD,10X,MD.5DE,5X,"(",MD.5DE,")"
6590     PRINT TABXY(5,3+Tour MOD 5),
6600     PRINT USING "3D,20X,2(D.5DE,5X),90X";Tour,Ect1,Ect2
6610     IF Enab701 THEN
6620         OUTPUT 701;CHR$(10);"TOUR :";Tour
6630         OUTPUT 701 USING "22A,D.5DE";"ECART TYPE MATRICE : ";Ect2
6640         OUTPUT 701 USING "22A,D.5DE";"ECART TYPE GLOBAL : ";Ect1
6650         OUTPUT 701;"PARAMETRES AFFINES : "
6660     END IF
6670     PRINT TABXY(5,12+Tour MOD 5),Tour,
6680     FOR I=1 TO Cj+Rj
6690         IF Caf(I)=0 THEN 6760
6700         IF I<=Cj THEN PRINT USING "MD.5DE,3X,#";B(I,3)
6710         IF I>Cj THEN PRINT USING "MD.5DE,3X,#";Ie(I-Cj)
6720         IF Enab701 THEN
6730             IF I<=Cj THEN OUTPUT 701 USING 6580;I;B(I,3);Er(I)
6740             IF I>Cj THEN OUTPUT 701 USING 6580;I-Cj;Ie(I-Cj);Er(I)
6750         END IF
6760     NEXT I
6770     PRINT USING "90X"
6780     PRINT TABXY(1,20),"ERREURS : "
6790     PRINT TABXY(11,20),
6800     FOR I=1 TO Cj+Rj
6810         IF Caf(I)=0 THEN 6830
6820         PRINT USING 6570;Er(I)
6830     NEXT I
6840 ! test d'arrêt du calcul
6850     IF ((Tour>(10+3*Npaf) AND Ect1/Ect2>1.1) OR (Tour>(20+3*Npaf) AND Ect
6860     1/Ect2>1.05) OR Tour>40) AND (Enab10=0) THEN 6900
6870     IF Ect1/Ect2<=1.0001 THEN 6920
6880     S1=0
6890     Tour=Tour+1
6900     GOTO Calcul
6910     Hj=1
6920 ! convergence de l'affinement
6930     BEEP
6940     Ect1=0
6950     Conv=1
6960     GOTO Calcul
6970 !
6980 ! sous-programme de calcul des dérivées de la variable d'affinement
6990 Calc_dv: !
7000     IF Rcy=1 OR Rcy=7 THEN
7010         Dv(Pk)=0
7020         FOR I=1 TO Aj
7030             FOR J=1 TO Aj
7040                 Dv(Pk)=Dv(Pk)+Elb(I)*Je(1,1,J)*M(J,1)
7050             NEXT J
7060             FOR J=1 TO Cj
7070                 Dv(Pk)=Dv(Pk)+Elb(I)*Je(1,2,J)*C(J,I)*M(J+Aj,1)
7080             NEXT J
7090         NEXT I
7100         FOR I=1 TO Cj
7110             Dv(Pk)=Dv(Pk)+(Elb(I+Aj)*(Enab9=0)+(Enab9=1)*(P=I))*Je(1,2,I)*M(I
7120             +Aj,1)
7130         NEXT I
7140         IF Rcy=7 THEN
7150             Dv(Pk)=Dv(Pk)*(1/Meto+Xj/(Gj*Meta))*Meto/Meta
7160         END IF
7170         GOTO 7450
7180     END IF
7190     IF Rcy=4 THEN
7200         Dv(Pk)=Tco
7210         FOR I=1 TO Aj+Cj
7220             Dv(Pk)=Dv(Pk)+Do(I)*Elb(I)
7230         NEXT I
7240         Dv(Pk)=Dv(Pk)*EXP(Qj)
7250         GOTO 7450
7260     END IF
7270     IF Rcy=5 THEN
7280         Dv(Pk)=-55.55*Tco
7290         FOR I=1 TO Aj+Cj
7300             Dv(Pk)=Dv(Pk)-Elb(I)*(55.55*Do(I)+Mu(I)*Rp)
```



```

7300     NEXT I
7310     Dv(Pk)=Dv(Pk)/R1
7320     GOTO 7450
7330     END IF
7340     IF Rcy=6 THEN
7350         Dv(Pk)=0
7360         FOR I=1 TO Aj+Cj
7370             Dv(Pk)=Dv(Pk)+Tca(I)*M(I,1)*R1
7380             FOR J=1 TO Aj+Cj
7390                 Dv(Pk)=Dv(Pk)+E1b(J)*(M(I,1)*Et(I,J)*R1-M(I,3)*Mu(J))
7400             NEXT J
7410         NEXT I
7420         Dv(Pk)=Dv(Pk)*Yg/R1^2
7430         GOTO 7450
7440     END IF
7450     Dv(Pk)=Facto*Dv(Pk)/((Lgy=0)+Yg*((Lgy=2)+LOG(10)*(Lgy=1)))
7460     RETURN
7470 !
7480 Choix: !choix des quantités portées sur les axes
7490     OFF KEY
7500     GRAPHICS OFF
7510 ! choix abscisse
7520     OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7530     PRINT TAB(20)," ABSCISSE : "
7540     PRINT " "
7550     PRINT TAB(10),"C.L. CONCENTRATIONS.... (1)"
7560     PRINT TAB(10),"      NBR.MOLES.TOTAL... (2)"
7570     PRINT TAB(10),"      FORCE IONIQUE..... (3)"
7580     PRINT TAB(10),"      ABS.PTS.EXPE..... (4)"
7590     INPUT "INDICE DESIRE",Rcx
7600     PRINT " "
7610     PRINT TAB(15),"INDICE DEMANDE :",Rcx
7620     IF Rcx<>1 AND Rcx<>2 AND Rcx<>3 AND Rcx<>4 THEN 7520
7630     IF Rcx=4 THEN 7790
7640     IF Rcx=3 THEN 7770
7650     PRINT
7660     PRINT " COMBINAISON ABSCISSE "
7670     FOR K=1 TO 2
7680         IF K=2 AND Rcx=2 THEN 7760
7690         DISP "ABS. "&Ds$(K);
7700         INPUT As$
7710         PRINT Ds$(K);":",As$
7720         GOSUB Lec
7730         FOR J=1 TO Aj*(K=1)+Cj*(K=2)
7740             Je(2,K,J)=A(J)
7750         NEXT J
7760     NEXT K
7770     INPUT "PRISE DU LOGARITHME ? (0) OU (1)base 10 OU (2)neperien ",Lgx
7780     INPUT "FACTEUR MULTIPLICATIF D'ABSCISSE ",Facta
7790 ! choix ordonnée
7800     OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
7810     PRINT TAB(20)," ORDONNEE : "
7820     PRINT " "
7830     PRINT TAB(10),"C.L. CONCENTRATIONS.... (1)"
7840     PRINT TAB(10),"      ACTIVITE DE L'EAU. (4)"
7850     PRINT TAB(10),"      COEFF. OSMOTIQUE.. (5)"
7860     PRINT TAB(10),"      COEFF.ACT.MOYEN... (6)"
7870     PRINT TAB(10),"      COEFF.PARTAGE..... (7)"
7880     INPUT "INDICE DESIRE ",Rcy
7890     IF Rcy<>1 AND Rcy<>4 AND Rcy<>5 AND Rcy<>6 AND Rcy<>7 THEN 7800
7900     PRINT " "
7910     PRINT TAB(15),"INDICE DEMANDE :",Rcy
7920     IF Rcy=4 OR Rcy=5 THEN 8050
7930     PRINT " "
7940     PRINT " COMBINAISON ORDONNEE "
7950     FOR K=1 TO 2
7960         IF K=2 AND (Rcy=6 OR Rcy=7) THEN 8040
7970         DISP "ORD. "&Ds$(K);
7980         INPUT As$
7990         PRINT Ds$(K);":",As$
8000         GOSUB Lec
8010         FOR J=1 TO Aj*(K=1)+Cj*(K=2)
8020             Je(1,K,J)=A(J)
8030         NEXT J
8040     NEXT K
8050     INPUT "PRISE DU LOGARITHME ? (0) OU (1)base10 OU (2)neperien",Lgy
8060     INPUT "FACTEUR MULTIPLICATIF D'ORDONNEE",Facto
8070     Toty=0
8080     FOR K=1 TO Aj
8090         Toty=Toty+Je(1,1,K)
8100     NEXT K

```

```

8110      IF Rcy=7 THEN
8120          FOR I=1 TO Aj
8130              IF Je(1,1,I)=0 THEN 8170
8140                  FOR J=1 TO Cj
8150                      Je(1,2,J)=C(J,I)*(M(J+Aj,5)=1)
8160                  NEXT J
8170              NEXT I
8180          GOTO 8200
8190      END IF
8200      GRAPHICS ON
8210      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
8220      RETURN
8230 !
8240 Tr1: ! échelles et axes
8250          OFF KEY
8260          DISP "MINI ET MAXI EN X ET Y",
8270          INPUT As$
8280          IF LEN(As$)<3 THEN 8620
8290          GOSUB Lec
8300          Xmin=A(1)
8310          Xmax=A(2)
8320          Ymin=A(3)
8330          Ymax=A(4)
8340          RETURN
8350 !
8360 Tr2:      GCLEAR
8370          VIEWPORT 0,133,25,100
8380          Rx=INT(LGT(ABS(Xmax)))-1
8390          Ry=INT(LGT(ABS(Ymax)))-1
8400          WINDOW Xmin-.07*(Xmax-Xmin),Xmax+.05*(Xmax-Xmin),Ymin-.05*(Ymax-Ymin),Ymax+.05*(Ymax-Ymin)
8410          Xtic=.1*(Xmax-Xmin)
8420          Ytic=.1*(Ymax-Ymin)
8430          AXES Xtic,Ytic,Xmin,Ymin
8440          CSIZE 4,.5
8450          FOR I=Xmin+Xtic TO Xmax+Xtic STEP Xtic
8460              MOVE I,Ymin
8470              LORG 6
8480              LABEL USING "MDD.D";I/10^Rx
8490          NEXT I
8500          MOVE 10*Xtic+Xmin,Ymin
8510          LORG 7
8520          LABEL USING "4A,SD";"*10^",Rx
8530          CSIZE 4,.4
8540          FOR I=Ymin+Ytic TO Ymax+Ytic STEP Ytic
8550              MOVE Xmin,I
8560              LORG 8
8570              LABEL USING "MDD.D";I/10^Ry
8580          NEXT I
8590          MOVE Xmin,10*Ytic+Ymin
8600          LORG 2
8610          LABEL USING "4A,SD";"*10^",Ry
8620          RETURN
8630 !
8640 Expe: ! chargement des données expérimentales
8650          FOR Lca=1 TO Ncou
8660              ASSIGN @Buf1 TO Pts$(Lca)
8670              ENTER @Buf1;Aimem(Lca),Nbrmem(Lca),Ts$,Xjmem(Lca),Gjmem(Lca),Rcxi,Rcyi
8680          IF Aimem(Lca)<>Aj THEN
8690              DISP "CE NOMBRE DE CONSTITUANTS NE CORRESPOND PAS AUX DONNEES"
8700              BEEP
8710              WAIT 2
8720              GOTO 8690
8730          END IF
8740          FOR N=1 TO Nbrmem(Lca)
8750              ENTER @Buf1;Xmem(N,Lca),Ymem(N,Lca)
8760          NEXT N
8770          FOR N=1 TO Nbrmem(Lca)
8780              FOR I=1 TO Aj
8790                  ENTER @Buf1;Lmem(I,N,Lca)
8800              NEXT I
8810              MOVE Xmem(N,Lca),Ymem(N,Lca)
8820              DRAW Xmem(N,Lca),Ymem(N,Lca)
8830              LORG 5
8840              CSIZE 5,.6
8850              LABEL "+"
8860          NEXT N
8870          ASSIGN @Buf1 TO *
8880          NEXT Lca
8890          GSTORE Gra_a(*)
8900          WAIT 2
8910          GCLEAR

```

```
8920          RETURN
8930 !
8940 Calc_x: ! calcul de l'abscisse
8950          Xcalc(N)=0
8960          DN Rcx GOTO 9010,9080,8990,8970
8970          Xcalc(N)=Xexp(N)
8980          GOTO 9170
8990          Xcalc(N)=Fi(N,Lc)
9000          GOTO 9150
9010          FOR K=1 TO Aj
9020              Xcalc(N)=Xcalc(N)+Je(2,1,K)*R(K,1,N,Lc)
9030          NEXT K
9040          FOR K=1 TO Cj
9050              Xcalc(N)=Xcalc(N)+Je(2,2,K)*R(K+Aj,1,N,Lc)
9060          NEXT K
9070          GOTO 9150
9080          FOR K=1 TO Aj
9090              IF Je(2,1,K)=0 THEN 9140
9100              Xcalc(N)=M(K,4)*R(K,1,N,Lc)
9110              FOR J=1 TO Cj
9120                  Xcalc(N)=Xcalc(N)+C(J,K)*M(J+Aj,4)*R(J+Aj,1,N,Lc)
9130              NEXT J
9140          NEXT K
9150          Xcalc(N)=Xcalc(N)*(Lgx=0)+LGT(Xcalc(N))*(Lgx=1)+LOG(Xcalc(N))*(Lgx=
2)
9160          Xcalc(N)=Xcalc(N)*Facta
9170          RETURN
9180 !
9190 Calc_y: ! calcul de l'ordonnee
9200          IF Rcy=4 OR Rcy=5 THEN
9210              Ycalc(N)=Oe(N,Lc)*(Rcy=4)+Os(N,Lc)*(Rcy=5)
9220              GOTO 9570
9230          END IF
9240          Ycalc(N)=0
9250          IF Rcy=6 THEN
9260              FOR K=1 TO Aj
9270                  Ycalc(N)=Ycalc(N)+Je(1,1,K)*R(K,2,N,Lc)/Toty
9280              NEXT K
9290              Ycalc(N)=EXP(Ycalc(N))
9300              GOTO 9570
9310          END IF
9320          IF Rcy=7 THEN
9330              FOR K=1 TO Aj
9340                  IF Je(2,1,K)=0 THEN 9470
9350                  IF M(K,5)=0 THEN
9360                      Meta=M(K,1)
9370                  ELSE
9380                      Meto=M(K,1)
9390                  END IF
9400              FOR J=1 TO Cj
9410                  IF M(J+Aj,5)=0 THEN
9420                      Meta=Meta+C(J,K)*M(J+Aj,1)
9430                  ELSE
9440                      Meto=Meto+C(J,K)*M(J+Aj,1)
9450                  END IF
9460              NEXT J
9470          NEXT K
9480          Ycalc(N)=Meto/Meta
9490          GOTO 9570
9500          END IF
9510          FOR K=1 TO Aj
9520              Ycalc(N)=Ycalc(N)+Je(1,1,K)*R(K,1,N,Lc)
9530          NEXT K
9540          FOR K=1 TO Cj
9550              Ycalc(N)=Ycalc(N)+Je(1,2,K)*R(K+Aj,1,N,Lc)
9560          NEXT K
9570          Yg=Ycalc(N)
9580          Ycalc(N)=Facto*(Ycalc(N))*(Lgy=0)+LGT(Ycalc(N))*(Lgy=1)+LOG(Ycalc(N)
)*(Lgy=2)
9590          RETURN
9600 !
9610 Mat_inv: ! inversion de matrice
9620          Um=1
9630          Em=1.E-200
9640          FOR Im=1 TO Dm
9650              Am(Im)=0
9660          NEXT Im
9670          FOR Im=1 TO Dm
9680              Pvm=0
9690              FOR Jm=1 TO Dm
9700                  IF Am(Jm)=1 THEN 9790
9710                  FOR Km=1 TO Dm
9720                      IF Am(Km)=1 THEN 9780
```

```

9770             IF ABS(Pvm) ABS(Z(Jm,Km)) THEN
9780             Vm=Jm
9790             Wm=Km
9800             Pvm=Z(Jm,Km)
9810             END IF
9820             NEXT Km
9830             NEXT Jm
9840 recherche du plus grand élément Pm
9850             IF ABS(Pvm) < Em THEN
9860             DISP "MATRICE SINGULIERE "
9870             BEEP
9880             Um=0
9890             GOTO New
9900             END IF
9910             Am(Wm)=1
9920             Lm(Im)=Vm
9930             Cm(Im)=Wm
9940             IF Vm=Wm THEN 9970
9950             FOR Hm=1 TO Dm
9960             Pwm=Z(Vm,Hm)
9970             Z(Vm,Hm)=Z(Wm,Hm)
9980             Z(Wm,Hm)=Pwm
9990             NEXT Hm
10000 ! mise du pivot sur la diagonale
10010             Um=Um*Pvm
10020             Z(Wm,Wm)=1
10030             FOR Hm=1 TO Dm
10040             Z(Wm,Hm)=Z(Wm,Hm)/Pvm
10050             NEXT Hm
10060             FOR Hm1=1 TO Dm
10070             IF Hm1=Wm THEN 10090
10080             Pwm=Z(Hm1,Wm)
10090             Z(Hm1,Wm)=0
10100             FOR Hm=1 TO Dm
10110             Z(Hm1,Hm)=Z(Hm1,Hm)-Pwm*Z(Wm,Hm)
10120             NEXT Hm
10130             NEXT Hm1
10140             NEXT Im
10150 inversion des colonnes
10160             FOR Im=Dm TO 1 STEP -1
10170             Vm=Lm(Im)
10180             Wm=Cm(Im)
10190             IF Vm=Wm THEN 10220
10200             FOR Hm=1 TO Dm
10210             Pwm=Z(Hm,Vm)
10220             Z(Hm,Vm)=Z(Hm,Wm)
10230             Z(Hm,Wm)=Pwm
10240             NEXT Hm
10250             Um=-Um
10260             NEXT Im
10270             RETURN
10280 !
10290 Enregis: ! enregistrement des données
10300             OFF KEY
10310             INPUT "NOM DU FICHIER DESTINATAIRE",Des#
10320             INPUT "CE FICHIER EXISTE T-IL DEJA ?",Pj
10330             IF Pj=1 THEN 10310
10340             CREATE BDAT Des#,1,234+58*Aj+40*Cj+8*Aj*Cj+8*(Aj+Cj)^2
10350             ASSIGN @Buf2 TO Des#
10360             OUTPUT @Buf2;Aj,Cj,Rj,Ej,Xj,Gj,Dj,Bs#
10370             DISP "NOM DES CONSTITUANTS"
10380             FOR I=1 TO Aj
10390             OUTPUT @Buf2;Cs*(I)
10400             NEXT I
10410             DISP "COEFFICIENTS D'INTERACTION"
10420             FOR I=0 TO 15
10430             OUTPUT @Buf2;Ie(I)
10440             NEXT I
10450             DISP "COMPOSANTES CONSTITUANTS"
10460             FOR I=1 TO Aj
10470             FOR J=1 TO 6
10480             OUTPUT @Buf2;D(I,J)
10490             NEXT J
10500             NEXT I
10510             DISP "COEFFICIENTS DES COMPLEXES"
10520             FOR I=1 TO Aj
10530             FOR J=1 TO Cj
10540             OUTPUT @Buf2;C(J,I)
10550             NEXT J
10560             NEXT I
10570             DISP "COMPOSANTES COMPLEXES"

```

```
10540     FOR I=1 TO Cj
10550         FOR J=1 TO 5
10560             OUTPUT @Buf2;B(I,J)
10570         NEXT J
10580     NEXT I
10590     DISP "TABLEAU D'INTERACTION"
10600     FOR I=1 TO Aj+Cj
10610         FOR J=1 TO Aj+Cj
10620             OUTPUT @Buf2;G(I,J)
10630         NEXT J
10640     NEXT I
10650     ASSIGN @Buf2 TO *
10660     RETURN
10670 !
10680 Chargement: ! appel des données sur fichier
10690     INPUT "NOM DU FICHER DE DONNEES",Do$
10700     ASSIGN @Buf2 TO Do$
10710     ENTER @Buf2;Aj,Cj,Rj,Ej,Xj,Gj,Dj,B$*
10720     GOSUB Alloc
10730     FOR I=1 TO Aj
10740         ENTER @Buf2;Cs$(I)
10750     NEXT I
10760     FOR I=0 TO 15
10770         ENTER @Buf2;Ie(I)
10780     NEXT I
10790     FOR I=1 TO Aj
10800         FOR J=1 TO 6
10810             ENTER @Buf2;D(I,J)
10820         NEXT J
10830     NEXT I
10840     FOR I=1 TO Aj
10850         FOR J=1 TO Cj
10860             ENTER @Buf2;C(J,I)
10870         NEXT J
10880     NEXT I
10890     FOR I=1 TO Cj
10900         FOR J=1 TO 5
10910             ENTER @Buf2;B(I,J)
10920         NEXT J
10930     NEXT I
10940     FOR I=1 TO Aj+Cj
10950         FOR J=1 TO Aj+Cj
10960             ENTER @Buf2;G(I,J)
10970         NEXT J
10980     NEXT I
10990     ASSIGN @Buf2 TO *
11000     FOR I=1 TO Aj
11010         M(I,2)=D(I,1)
11020     NEXT I
11030     FOR I=1 TO Cj
11040         M(I+Aj,2)=B(I,1)
11050     NEXT I
11060     RETURN
11070 !
11080 New: ! serveur principal
11090     ON KEY 0 LABEL " AFFINEMENT" RECOVER Aff
11100     ON KEY 2 LABEL " COURBES " RECOVER Courbes
11110     ON KEY 3 LABEL " ENREGIS" GOSUB Enregis
11120     ON KEY 4 LABEL " VERIFICATION" RECOVER Verif
11130     ON KEY 5 LABEL " ENAB " RECOVER Flg9
11140     ON KEY 1 LABEL " ASSISTANCE " RECOVER Assist
11150     OFF KEY 6
11160     OFF KEY 7
11170     OFF KEY 8
11180     OFF KEY 9
11190     GOTO New
11200 !
11210 Verif: ! serveur de contrôle
11220     ON KEY 0 LABEL " COMPLEXE" RECOVER Flg1
11230     ON KEY 1 LABEL " CONSTITU." RECOVER Flg2
11240     ON KEY 2 LABEL " [ J.INIT." RECOVER Flg3
11250     ON KEY 3 LABEL " INTERACT." RECOVER Flg4
11260     ON KEY 5 LABEL " SORTIE" RECOVER Flg5
11270     ON KEY 7 LABEL " ASSISTANCE " RECOVER Assist
11280     OFF KEY 4
11290     OFF KEY 6
11300     OFF KEY 8
11310     OFF KEY 9
11320     GOTO Verif
11330 !
11340 Flg1: ! vérification des complexes en mémoire
```

```

11350      IMAGE 9A,2X,2D,2X,10A,2X,9A,2X,MDD,4X,9A,2X,MDD.DDD,3X,4A
11360      GRAPHICS OFF
11370      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
11380      FOR Iv=1 TO Cj
11390          Ps$=" AQ."
11400          IF B(Iv,2)=1 THEN Ps$="ORG."
11410          As$=" "
11420          FOR Jv=1 TO Aj
11430              As$=As$&" "&VAL$(C(Iv,Jv))
11440          NEXT Jv
11450          PRINT USING 11350;"COMPLEXE",Iv,As$,"DESHYDR.",B(Iv,5),"Log BETA:
",B(Iv,3),Ps$
11460      NEXT Iv
11470      ON (Pj2+1) GOTO Verif,Flg7
11480      !
11490      Flg2: ! vérification des constituants
11500      IMAGE 12A,2X,2D,2X,12A,2X,6A,2X,5D,2X,4A
11510      GRAPHICS OFF
11520      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
11530      PRINT " "
11540      FOR Iv=1 TO Aj
11550          Ps$=" AQ."
11560          IF D(Iv,2)=1 THEN Ps$="ORG."
11570          PRINT USING 11500;"CONSTITUANT",Iv,Cs$(Iv),"CHARGE",D(Iv,1),Ps$
11580      NEXT Iv
11590      ON (Pj2+1) GOTO Verif,Flg6
11600      !
11610      Flg3: ! vérification des conditions initiales
11620      GRAPHICS OFF
11630      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
11640      PRINT TAB(1),"CONST. MOL.INIT.AQ [ ].INIT.ORG. CONC.AJOUTEE"
11650      PRINT " "
11660      IMAGE 2X,DD,5X,3(SD.2DE,5X)
11670      FOR Iv=1 TO Aj
11680          PRINT USING 11660;Iv,D(Iv,3),D(Iv,4),D(Iv,5)
11690      NEXT Iv
11700      PRINT USING "2/,20A,7X,D.3DE";"MASSE D'EAU INITIALE",Gj
11710      PRINT USING "24A,3X,D.3DE";"VOLUME INITIAL ORGANIQUE",Xj
11720      PRINT USING "17A,10X,D.DDE";"INCREMENT D'AJOUT",Dj
11730      GOTO Verif
11740      !
11750      Flg4: ! vérification des interactions
11760      GRAPHICS OFF
11770      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
11780      PRINT TABXY(2,15),"TABLEAU D'INTERACTION"
11790      PRINT " "
11800      FOR Iv=1 TO Aj+Cj
11810          As$=" "
11820          FOR Jv=1 TO Aj+Cj
11830              As$=As$&" "&VAL$(G(Iv,Jv))
11840          NEXT Jv
11850          PRINT "LIGNE",Iv,As$
11860      NEXT Iv
11870      PRINT " "
11880      PRINT TAB(10),"COEFFICIENTS D'INTERACTION"
11890      FOR Iv=1 TO 15
11900          IF Ia(Iv)=0 THEN 11920
11910          PRINT TAB(15),Iv,Ia(Iv)
11920      NEXT Iv
11930      GOTO Verif
11940      !
11950      Flg5: ! rappel au serveur principal
11960      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
11970      GRAPHICS ON
11980      ON (Pj+1) GOTO New,Flg8
11990      !
12000      Flg9: !
12010      GRAPHICS OFF
12020      OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
12030      IMAGE 5X,7A," = ",D," : ",42A
12040      PRINT USING 12030;"ENAB9",Enab9,"PRISE EN COMPTE DES COEFF.D'ACTIVI
TE (0)"
12050      PRINT USING 12030;"ENAB10",Enab10,"LIMITATION DES CYCLES D'AFFINEME
NT (0)"
12060      PRINT USING 12030;"ENAB20",Enab20,"FREINAGE HOMOTHETIQUE DES BETA
(1)"
12070      PRINT USING 12030;"ENAB701",Enab701,"ENVOI SUR IMPRIMANTE
(1)"
12080      GOTO New
12090      !
12100      Lec: !décodage des entrées
12110      As$=As$&" "
12120      FOR J=1 TO 40
12130          A(J)=0
12140      NEXT J
12150      Fj=0

```

```

12160      Fa=0
12170      FOR Le=1 TO LEN(As$)
12180          IF Fa=1 THEN 12250
12190          IF As$(Le,Le)<>" " THEN
12200              Fb=Le
12210              Fj=Fj+1
12220              Fa=1
12230          END IF
12240          GOTO 12290
12250          IF As$(Le,Le)="" THEN
12260              A(Fj)=VAL(As$(Fb,Le-1))
12270              Fa=0
12280          END IF
12290          NEXT Le
12300          As$=""
12310          RETURN
12320
12330      Alloc: ; reseruation memoire
12340      ALLOCATE Cs$(Aj)(I0),D(Aj),b),c(Cj,Aj),B(Cj,5),G(Aj+Cj,Aj+Cj)
12350      ALLOCATE R(Aj+Cj,2,50,6),L(Aj,3),M(Aj+Cj,5),B*(Cj,50,6)
12360      ALLOCATE W(Aj),Y(Aj),X(Aj),Z(Aj+Cj,Aj+Cj),Je(2,2,Cj+Aj)
12370      ALLOCATE Bt(Aj+Cj,Aj+Cj),De(Aj+Cj,Aj+Cj),La(Aj+Cj),Et(Aj+Cj,Aj+Cj)
12380      ALLOCATE Ep(Aj+Cj,Aj+Cj),Mu(Aj+Cj),Tca(Aj+Cj)
12390      ALLOCATE Tau(Aj+Cj),Ome(Aj+Cj),Ro(Aj+Cj),Ga(Aj+Cj),Do(Aj+Cj),An(Aj+
Cj)
12400      )
12410      ALLOCATE Vc(Aj+Cj),Elb(Aj+Cj),Caf(Cj+Rj),Corr(Cj+Rj,Cj+Rj)
12420      ALLOCATE Td(Cj+Rj),Of(Cj+Rj),Dv(Cj+Rj),Ta(Cj+Rj,Cj+Rj),Er(Cj+Rj)
12430      RETURN
12440
12450      Assist: ;
12460      GRAPHICS OFF
12470      OUTPUT 2,CHR$(255)&"K";
12480      PRINT " "          *** REGISTRES ACCESSIBLES A L'OPERATEUR ***
12490      PRINT " "
12500      PRINT " Log decimal de la const. thermodynamique du complexe i :
12510          B(1,3) "
12520          B(1,5) "
12530          C(1,j) "
12540          D(1,3) "
12550          D(1,4) "
12560          D(1,5) "
12570          D(i,5) "
12580      PRINT " Concentration ajoutée du constituant i :
12590          Gj "
12600          Xj "
12610          Dj "
12620      PRINT " "
12630      PRINT " Coefficient d'interaction numéro i :
12640      GOTO New
12640      END

```

**ANNEXE IV**

**PROGRAMME INSTALLEX**



A. LISTE DES PRINCIPALES VARIABLES UTILISEES PAR INSTALLEX

( autres que celles déjà déclarées dans G.MODEX ou AFFINEX )

- Conv** registre indiquant si la convergence est atteinte (1) ou non (0).
- Corl** coefficient d'ammortissement ( $\alpha$  ( V.9)).
- Nch** nombre d'itérations effectuées avant que le bilan de charge soit atteint.
- Net** nombre d'étages de l'installation.
- Seuil** seuil de variation des  $K_p$  au dessous duquel on admet que la convergence est atteinte.
- Seuil\_ch** écart de neutralité électrique maximal admissible sans correction des  $K_p$ .
- Bch(i,j)** bilan de charge à l'étage j, en phase aqueuse (i=0) ou organique (i=1).
- Der(i,j,k)** débit de la dérivation sur la phase i, à l'étage j, sortant de l'étage k.
- Ee(i,j)** débit de l'alimentation en phase i, à l'étage j.
- Ent(i)** vecteur colonne ( composition des alimentations  $A_n$ , Ch V, p.165 ).
- Es(i,j)** débit de sortie de phase i, dont la composition est celle de l'étage j.
- Fe(i,j,k)** concentration du constituant j dans l'alimentation en phase i, à l'étage k.
- Kp(i,j)** coefficient de partage du constituant i à l'étage j.
- Lm(i,j)** étages limite de définition du secteur i.
- Mr(i,j)** somme des concentrations à l'étage i, en phase aqueuse ( j=0 ) et organique ( j=1 ).
- Mt(i,j,k)** concentration du constituant i, à l'étage j dans la phase k.
- Ps(i,j)** débit principal de sortie de l'étage j en phase aqueuse ( i=0 ) et organique ( i=1 ).
- Sl(i,j)** concentration du constituant i, à la sortie de l'étage j.

```
10 !          **** I.N.S.T.A.L.L.E.X. ****
20 !
30 !          UN PROGRAMME DE CALCUL DES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES
40 !          D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
50 !          A CONTRE COURANT
60 !
70 !          laboratoire d'hydrometallurgie , E.N.S.C.L.
80 !          B.P.108 , 59652 , VILLENEUVE D'ASCQ Cedex
90 !
100!
110          Td1=TIMEDATE
120          OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
130          GCLEAR
140          GRAPHICS ON
150          PRINT TABXY(25,9),"I . N . S . T . A . L . L . E . X "
160          WAIT 1
170          OUTPUT 2;CHR$(255)&"K";
180          DIM D$(0:1)[4]
190          Enab701=0
200          Tre=5
210          D$(0)=" AQ."
220          D$(1)=" ORG."
230          DIM As$[62],A(40),Bs$[50],Ie(0:15),Seq$(20)[10]
240          INPUT "NOM DU FICHER DE DONNEES",Do$
250          GOSUB Chargement
260          INPUT "NOMBRE D'ETAGES ",Net
270          OUTPUT 701;"FICHER DE DONNEES: ";Do$,"NOMBRE D'ETAGES: ";Net
280          IF Aj>Net THEN Dax=Aj
290          IF Net>=Aj THEN Dax=Net
300          ALLOCATE Ee(0:1,Net),Es(0:1,Net),Der(0:1,Net,0:Net+1),Pe(0:1,0:Ne
t+1)
310          ALLOCATE Fe(0:1,Aj,Net),Jt(0:1,Aj,Net),R(Aj,Net),Z(Dax,0:Dax+1)
320          ALLOCATE Kp(Aj,Net+1),Kpreg(Aj,Net+1),Ent(Net)
330          ALLOCATE Sl(Aj,Net),Bch(0:1,Net),Mr(Net,0:1),V(0:1,Net)
340          ALLOCATE Am(Dax),Lmat(Dax),Cm(Dax),Mt(Aj,Net,0:1),Br(Cj,Net)
350          FOR Li=0 TO 1
360          OUTPUT 701 USING "/,88A";"-----"
-----
370          DISP "Nombre d'alimentations extérieures ";D$(Li);
380          INPUT R1
390          OUTPUT 701;"Nombre d'alimentations extérieures ";D$(Li);":":R1
400          FOR I=1 TO R1
410             DISP "ALIMENTATION ";D$(Li);I;": NUMERO DE L'ETAGE ";
420             INPUT J
430             INPUT "DEBIT ",Ee(Li,J)
440             DISP "Conc.Init. ";D$(Li);"des constituants";
450             INPUT As$
460             OUTPUT 701;"Alimentation ";D$(Li);I
470             OUTPUT 701;" Etage d'entrée: ";J
480             OUTPUT 701;" Débit: ";Ee(Li,J)
490             OUTPUT 701;" Conc.Init. ";D$(Li);"des constituants: ";As$
500             GOSUB Lec
510             FOR K=1 TO Aj
520                 Fe(Li,K,J)=A(K)
530             NEXT K
540             NEXT I
550             DISP "Nombre de sorties ";D$(Li);" du système ";
560             INPUT R1
570             OUTPUT 701
580             OUTPUT 701;"Nombre de sorties du système ";D$(Li);":":R1
-----
590             FOR I=1 TO R1
600                 DISP "SORTIE ";D$(Li);I;": NUMERO DE L'ETAGE ";
610                 INPUT J
620                 INPUT "DEBIT ",Es(Li,J)
630                 OUTPUT 701;"Sortie ";D$(Li);I
640                 OUTPUT 701;" Etage de sortie: ";J
650                 OUTPUT 701;" Débit: ";Es(Li,J)
660                 NEXT I
670                 OUTPUT 701 USING "/"
680                 INPUT "NOMBRE DE RE-INJECTIONS PARTIELLES ",R1
690                 OUTPUT 701;"Nombre de ré-injections ";D$(Li);R1
700                 FOR I=1 TO R1
710                     DISP "RE-INJECTION ";I;": NUMERO DE L'ETAGE D'ENTREE ";
720                     INPUT K
730                     DISP "RE-INJECTION ";I;": NUMERO DE L'ETAGE DE SORTIE";
740                     INPUT J
750                     INPUT "DEBIT",Der(Li,K,J)
760                     OUTPUT 701;"Injec. ";I;": Et.entrée / Et.sortie / Débit : ";
K;"/ ";J;"/ ";Der(Li,K,J)
770                     NEXT I
780                     NEXT Li
790                     OUTPUT 701
800 ! BILAN VOLUME
810          Ps(0,0)=0
```

```
820      Ps(1,Net+1)=0
830      FOR Ej=1 TO Net
840          Ps(0,Ej)=Ps(0,Ej-1)-Es(0,Ej)+Ee(0,Ej)
850          FOR Ej2=1 TO Net
860              Ps(0,Ej)=Ps(0,Ej)+Der(0,Ej,Ej2)-Der(0,Ej2,Ej)
870          NEXT Ej2
880          V(0,Ej)=Ps(0,Ej)+Es(0,Ej)
890      NEXT Ej
900      FOR Ej=Net TO 1 STEP -1
910          Ps(1,Ej)=Ps(1,Ej+1)-Es(1,Ej)+Ee(1,Ej)
920          FOR Ej2=1 TO Net
930              Ps(1,Ej)=Ps(1,Ej)+Der(1,Ej,Ej2)-Der(1,Ej2,Ej)
940          NEXT Ej2
950          V(1,Ej)=Ps(1,Ej)+Es(1,Ej)
960      NEXT Ej
970 Secteurs:
980      OUTPUT 701 USING "/,88A";"-----"
-----
990      INPUT "NOMBRE DE SECTEURS ",R2
1000     OUTPUT 701;R2;" Secteurs"
1010     FOR I=1 TO R2
1020         DISP "ETAGES LIMITE DU SECTEUR ";I;
1030         INPUT As$
1040         OUTPUT 701;"Etages limite du secteur ";I;" : ";As$
1050         GOSUB Lec
1060         Lm(I,1)=A(1)
1070         Lm(I,2)=A(2)
1080     NEXT I
1090     FOR I=1 TO R2
1100         FOR Li=0 TO 1
1110             DISP "SECTEUR ";I;"CONCENTRATIONS ";D$(Li);" DES CONSTITUANTS
1120             INPUT As$
1130             OUTPUT 701;"Sect ";I;" ";D$(Li);" ";As$
1140             GOSUB Lec
1150             FOR J=1 TO Aj
1160                 Jt(Li,J,Lm(I,Li+1))=A(J)
1170             NEXT J
1180         NEXT Li
1190     NEXT I
1200     INPUT "SEUIL DE CONVERGENCE",Seuil
1210     INPUT "SEUIL DE BILAN DE CHARGES",Seuil_ch
1220     INPUT "COEFFICIENT DE RELAXATION ",Cor1
1230     OUTPUT 701 USING "/,88A";"-----"
-----
1240     OUTPUT 701;"Seuil de convergence :";Seuil
1250     OUTPUT 701;"Seuil de bilan de charges :";Seuil_ch
1260     OUTPUT 701;"Coefficient de relaxation :";Cor1
1270     OUTPUT 701 USING "/"
1280     Enab701=0
1290 !INITIALISATIONS POUR MODEX
1300     Td1=TIMEDATE
1310     Tour=0
1320     FOR I=1 TO Aj
1330         FOR J=1 TO Net
1340             R(I,J)=.1
1350         NEXT J
1360     NEXT I
1370 !CALCUL DES KP APPROXIMATIFS
1380     FOR Ikp=1 TO R2
1390         FOR J=1 TO Aj
1400             D(J,3)=Jt(0,J,Lm(Ikp,1))
1410             D(J,4)=Jt(1,J,Lm(Ikp,2))
1420         NEXT J
1430         Ej=Lm(Ikp,1)
1440         GJ=Ps(0,Lm(Ikp,2))+Es(0,Lm(Ikp,2))
1450         XJ=Ps(1,Lm(Ikp,1))+Es(1,Lm(Ikp,1))
1460         GOSUB Modex
1470         GOSUB Distr
1480         FOR J=1 TO Aj
1490             FOR K=Lm(Ikp,1) TO Lm(Ikp,2)
1500                 Kp(J,K)=Kp(J,Lm(Ikp,1))
1510                 Kpreg(J,K)=Kp(J,K)
1520             NEXT K
1530         NEXT J
1540     NEXT Ikp
1550     Nch=1
1560 !
1570 Compomat: !COMPOSITION DE LA MATRICE ETAGE
1580     FOR Im=1 TO Net
1590         Mr(Im,0)=0
1600         Mr(Im,1)=0
1610     NEXT Im
1620     FOR K=1 TO Aj
```

```

1630      FOR K1=1 TO Net
1640      FOR K2=1 TO Net
1650          Z(K1,K2)=0
1660      NEXT K2
1670      Ent(K1)=0
1680      NEXT K1
1690      FOR Ej=1 TO Net
1700          FOR Li=0 TO 1
1710              Z(Ej,Ej)=Z(Ej,Ej)+(Es(Li,Ej)+Ps(Li,Ej))*((Kp(K,Ej)*M(K,S)+1
-M(K,S))*(1-Li)+(Kp(K,Ej)*(1-M(K,S))+M(K,S))*Li)
1720              Z(Ej,Ej+2*Li-1)=Z(Ej,Ej+2*Li-1)-Ps(Li,Ej+2*Li-1)*((Kp(K,Ej+
2*Li-1)*Li+1-Li)*(1-M(K,S))+Kp(K,Ej+2*Li-1)*(1-Li)+Li)*M(K,S))
1730              FOR Ej2=1 TO Net
1740                  Z(Ej,Ej+2*Li-1)=Z(Ej,Ej+2*Li-1)+Der(Li,Ej2,Ej)*((Kp(K,Ej+2*
Li-1)*Li+1-Li)*(1-M(K,S))+Kp(K,Ej+2*Li-1)*(1-Li)+Li)*M(K,S))
1750                  Z(Ej,Ej2+2*Li-1)=Z(Ej,Ej2+2*Li-1)-Der(Li,Ej,Ej2)*((Kp(K,Ej2
+2*Li-1)*Li+1-Li)*(1-M(K,S))+Kp(K,Ej2+2*Li-1)*(1-Li)+Li)*M(K,S))
1760              NEXT Ej2
1770              Ent(Ej)=Ent(Ej)+Ee(Li,Ej)*Fe(Li,K,Ej)
1780          NEXT Li
1790      NEXT Ej
1800      Dm=Net
1810      GOSUB Mat_inv
1820      FOR Im=1 TO Net
1830          S1(K,Im)=0
1840          FOR Jm=1 TO Net
1850              S1(K,Im)=S1(K,Im)+Z(Im,Jm)*Ent(Jm)
1860          NEXT Jm
1870          Mt(K,Im,0)=S1(K,Im)*(Kp(K,Im)*M(K,S)+1-M(K,S))
1880          Mt(K,Im,1)=S1(K,Im)*(Kp(K,Im)*(1-M(K,S))+M(K,S))
1890          Mr(Im,0)=Mr(Im,0)+Mt(K,Im,0)*M(K,2)<>0
1900          Mr(Im,1)=Mr(Im,1)+Mt(K,Im,1)*M(K,2)<>0
1910      NEXT Im
1920      NEXT K
1930 !
1940 !CORRECTIONS DU BILAN DE CHARGES
1950      Bh=0
1960      PRINT Nch
1970      FOR Im=1 TO Net
1980          Bch(0,Im)=0
1990          Bch(1,Im)=0
2000          FOR K=1 TO Aj
2010              Bch(0,Im)=Bch(0,Im)+Mt(K,Im,0)*(Ps(0,Im)+Es(0,Im))*M(K,2)
2020              Bch(1,Im)=Bch(1,Im)+Mt(K,Im,1)*(Ps(1,Im)+Es(1,Im))*M(K,2)
2030          NEXT K
2040          IF ABS(Bch(0,Im))>Seuil_ch*((Tour<>1)+10*(Tour=1)) OR ABS(Bch(1,Im))>Seuil_ch*((Tour<>1)+10*(Tour=1)) THEN Bh=1
2050          PRINT USING "2(MD.5DE,5X)";Bch(0,Im),Bch(1,Im)
2060      NEXT Im
2070      PRINT " "
2080      IF Bh=1 AND Tour>0 THEN
2090          FOR Im=1 TO Net
2100              FOR K=1 TO Aj
2110                  IF M(K,2)<>0 THEN
2120                      Xh=-Bch(1,Im)*Mt(K,Im,1)/(M(K,2)*Mr(Im,1))
2130                      GOSUB Hyper
2140                      Kp(K,Im)=Kp(K,Im)*(2+Thyp)
2150                      Xh=-Bch(0,Im)*Mt(K,Im,0)/(M(K,2)*Mr(Im,0))
2160                      GOSUB Hyper
2170                      Kp(K,Im)=Kp(K,Im)/(2+Thyp)
2180                  END IF
2190              NEXT K
2200          NEXT Im
2210          Nch=Nch+1
2220          GOTO Compomat
2230      END IF
2240      IF Conv=1 THEN GOTO Result
2250      GOSUB 2460
2260 !
2270 ! TOUR MODEX POUR CHAQUE ETAGE
2280      IMAGE MD.4DE,2X,*
2290      Tour=Tour+1
2300      FOR Ej=1 TO Net
2310          FOR K=1 TO Aj
2320              IF M(K,S)=0 THEN
2330                  D(K,3)=S1(K,Ej)
2340                  D(K,4)=S1(K,Ej)*Kp(K,Ej)
2350              ELSE
2360                  D(K,4)=S1(K,Ej)
2370                  D(K,3)=S1(K,Ej)*Kp(K,Ej)
2380              END IF
2390          NEXT K
2400          Gj=Ps(0,Ej)+Es(0,Ej)
2410          Xj=Ps(1,Ej)+Es(1,Ej)
2420          GOSUB Modex
2430          GOSUB Distr

```

```

2440      NEXT Ej
2450      GOTO 2610
2460      OUTPUT 701;"CYCLE  ":Tour;"      NCH=":Nch;"      Seuil changes =":Seui
l_ch;" )"
2470      IF Tour>=Tre AND Nch<=2 THEN Seuil_ch=Seuil_ch*.1
2480      IF Enab701=0 THEN 2590      ! IMPRESSION DES RESULTATS PARTIELS
2490      FOR K=1 TO Aj
2500          FOR Ej=1 TO Net
2510              PRINT USING 2280;Kp(K,Ej)
2520              OUTPUT 701 USING 2280;Kp(K,Ej)
2530          NEXT Ej
2540          PRINT " "
2550          OUTPUT 701;" "
2560          OUTPUT 701
2570      NEXT K
2580      OUTPUT 701 USING "/"
2590      RETURN
2600 !
2610 ! TEST D'ARRET DES ITERATIONS
2620      Bj=0
2630      OUTPUT 2;CHR*(255)&"K";
2640      FOR I=1 TO Aj
2650          FOR J=1 TO Net
2660              IF Kp(I,J)<>0 THEN
2670                  IF ABS((Kpreg(I,J)-Kp(I,J))/Kp(I,J))>Seuil THEN Bj=1
2680              END IF
2690          NEXT J
2700          PRINT
2710      NEXT I
2720      PRINT
2730      IF Bj<>1 THEN Conv=1
2740      FOR I=1 TO Aj
2750          FOR J=1 TO Net
2760              Kpreg(I,J)=Kp(I,J)
2770          NEXT J
2780      NEXT I
2790      Nch=1
2800      GOTO Compomat
2810 !
2820 Result: ! sortie des concentrations a l'equilibre
2830      OUTPUT 701 USING "/,16A,3D,7A,2/";"RESULTATS APRES ",Tour," CYCLES"
2840      FOR Ej=1 TO Net
2850          OUTPUT 701 USING "/,9A,DD,8X,8A,8X,9A";"ETAGE N° ",Ej,"CONC.AQ.",
"CONC.ORG."
2860          FOR I=1 TO Aj
2870              OUTPUT 701 USING "12A,DD,5X,2(MD.5DE,3X)";"CONSTITUANT ",I,Mt(I
,Ej,0),Mt(I,Ej,1)
2880          NEXT I
2890      NEXT Ej
2900      GOTO New
2910 !
2920 Modex: ! calcul des concentrations a l'equilibre
2930      FOR I=1 TO Aj
2940          M(I,4)=Gj*(D(I,2)=0)+Xj*(D(I,2)=1)
2950          M(I,5)=D(I,2)
2960          L(I,1)=Gj*D(I,3)+Xj*D(I,4)
2970          IF L(I,1)=0 THEN L(I,1)=1.E-20
2980          M(I,1)=R(I,Ej)
2990          IF Ek=1 AND I=1 THEN L(I,1)=1.E-20
3000          L(I,2)=LOG(M(I,1))
3010      NEXT I
3020      FOR I=1 TO Cj
3030          M(I+Aj,4)=Gj*(B(I,2)=0)+Xj*(B(I,2)=1)
3040          M(I+Aj,5)=B(I,2)
3050      NEXT I
3060      Nj=1
3070      Ra=1
3080 Lb12:  Uj=0
3090          Ri=0
3100 Lb13:  Uj=Uj+1
3110          IF Uj>199 THEN
3120              DISP "SOLUTION INTROUVABLE"
3130              GOTO New
3140          END IF
3150          FOR I=1 TO Aj      ! initialisations
3160              FOR J=1 TO Aj
3170                  Z(I,J)=0
3180              NEXT J
3190          Y(I)=0
3200      NEXT I
3210      IMAGE "CYCLE : ",3D,"      ETAGE : ",3D,"      NEWTON : ( ",2D,3X,3D," )
"
3220      DISP USING 3210;Tour,Ej,Ra,Uj
3230 ! CALCUL DES CONCENTRATION DES COMPLEXES
3240      FOR I=1 TO Cj

```

```

3250      Y(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
3260      FOR J=1 TO Aj
3270          M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,2)
3280      NEXT J
3290      M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
3300  NEXT I
3310  FOR I=1 TO Aj
3320      Y(I)=M(I,4)*M(I,1)
3330      Z(I,1)=Y(I)
3340      IF Ek=1 AND I=1 THEN
3350          Y(1)=0
3360          Z(1,1)=0
3370      END IF
3380      FOR J=1 TO Cj
3390          Y(I)=Y(I)+C(J,I)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
3400          FOR K=1 TO Aj
3410              Z(I,K)=Z(I,K)+C(J,I)*C(J,K)*M(J+Aj,4)*M(J+Aj,1)
3420          NEXT K
3430      NEXT J
3440  NEXT I
3450 ! CORRECTIONS PROVISOIRES
3460      Bj=0
3470      FOR I=1 TO Aj
3480          X(I)=L(I,1)-Y(I)
3490          IF L(I,1)>1.E-20 AND Y(I)>100*L(I,1) THEN
3500              M(I,1)=M(I,1)/5
3510              L(I,2)=LOG(M(I,1))
3520              Bj=1
3530          END IF
3540      NEXT I
3550      IF Bj=1 THEN Lb13
3560      Dm=Aj
3570      GOSUB Mat_inv
3580      FOR Im=1 TO Aj          ! calcul des correction sur
3590          W(Im)=0
3600          FOR Jm=1 TO Aj
3610              W(Im)=W(Im)+Z(Im,Jm)*X(Jm)
3620          NEXT Jm
3630      NEXT Im
3640      Bj=0          ! les concentrations libres
3650      FOR I=1 TO Aj
3660          IF ABS(W(I))>11.5 THEN W(I)=11.5*SGN(W(I))
3670          L(I,2)=W(I)+L(I,2)
3680          IF L(I,2)<-160 THEN
3690              L(I,2)=-160
3700              Ri=Ri+1
3710          END IF
3720          M(I,1)=EXP(L(I,2))
3730          IF ABS(W(I))>1.E-5 THEN Bj=1
3740      NEXT I
3750      IF Ri<3 THEN 3800
3760      DISP "UN CONSTITUANT ABSENT"
3770      WAIT 1
3780      IF Nj>3 THEN GOTO New
3790      GOTO Lb15
3800      IF Bj=1 THEN Lb13
3810 ! RE-CALCUL DES CONCENTRATIONS DES COMPLEXES
3820      FOR I=1 TO Cj
3830          M(I+Aj,1)=B(I,4)*LOG(10)
3840          FOR J=1 TO Aj
3850              M(I+Aj,1)=M(I+Aj,1)+C(I,J)*L(J,2)
3860          NEXT J
3870          M(I+Aj,1)=EXP(M(I+Aj,1))
3880      NEXT I
3890 ! CALCUL DU TABLEAU (Izi+Izj)^2
3900      FOR I=1 TO Aj+Cj
3910          FOR J=1 TO Aj+Cj
3920              Pz(I,J)=(ABS(M(I,2))+ABS(M(J,2)))^2
3930          NEXT J
3940      NEXT I
3950 ! CALCUL DE LA FORCE IONIQUE ET DE SIGMA DE Mi
3960      R1=0
3970      Zj=0
3980      FOR I=1 TO Aj+Cj
3990          Zj=Zj+M(I,1)*M(I,2)*M(I,2)*.5
4000          R1=R1+M(I,1)*(M(I,5)=0)
4010      NEXT I
4020 ! CALCUL DES COEFFICIENTS D'INTERACTION Bij ET DES LOG(gamma j)
4030      Ri=-.511*SQR(Zj)/(1+SQR(Zj))
4040      FOR I=1 TO Aj+Cj
4050          M(I,3)=Ri*M(I,2)^2

```

```

4060      IF M(I,5)=1 THEN 4170
4070      FOR J=1 TO Aj+Cj
4080          De(I,J)=0
4090          IF M(I,2)*M(J,2)>0 THEN 4160
4100          IF M(I,2)*M(J,2)<0 THEN
4110              De(I,J)=(.06+.6*Ie(G(I,J)))*ABS(M(I,2)*M(J,2))
4120              De(I,J)=De(I,J)/(1+1.5*Zj/ABS(M(I,2)*M(J,2)))^2
4130          END IF
4140          De(I,J)=De(I,J)+Ie(G(I,J))
4150          M(I,3)=M(I,3)+.25*Pz(I,J)*De(I,J)*M(J,1)
4160      NEXT J
4170      M(I,3)=LOG(10)*M(I,3)
4180  NEXT I
4190 ! CALCUL DE LA FONCTION Sigma *
4200      Rm=1+SQR(Zj)-1/(1+SQR(Zj))-2*LOG(1+SQR(Zj))
4210 ! CALCUL DE LA FONCTION Psi (aI)
4220      Rn=.75*R1
4230      Ro=2*((1+2*Rn)/(1+Rn)^2-(LOG(1+Rn))/Rn)/Rn
4240 ! CALCUL DU "B" DE L'ACTIVITE DE L'EAU
4250      Be=0
4260      FOR I=1 TO Aj+Cj
4270          IF M(I,2)<=0 THEN 4320
4280          FOR J=1 TO Aj+Cj
4290              IF M(J,2)>0 THEN 4310
4300                  Be=Be+Ie(G(I,J))*M(I,1)*M(J,1)*Pz(I,J)
4310              NEXT J
4320          NEXT I
4330          Be=Be/(2*Zj*R1)
4340 ! CALCUL DU LOG DE L'ACTIVITE DE L'EAU
4350          Oj=(LOG(10)*(1.022*Rm-Zj*Zj*(.06+.6*Be)*Ro-.5*R1*Zj*Be)-R1)/55.55
4360 ! CALCUL DU COEFFICIENT OSMOTIQUE
4370          Bj=0
4380          FOR I=1 TO Cj
4390              Rk=0
4400              Rh=B(I,4)
4410              FOR J=1 TO Aj
4420                  Rk=Rk+C(I,J)*M(J,3)
4430              NEXT J
4440              B(I,4)=B(I,3)+(Rk-M(I+Aj,3)-Oj*B(I,5))/LOG(10)
4450              IF ABS(Rh-B(I,4))>1.E-5 THEN Bj=1
4460          NEXT I
4470          IF Bj=1 THEN
4480              Ra=Ra+1
4490              GOTO Lb12
4500          END IF
4510 Lb15: MEMORISATION
4520          FOR I=1 TO Aj
4530              R(I,Ej)=M(I,1)
4540          NEXT I
4550          IF Tour=0 THEN 4590
4560          FOR I=1 TO Cj
4570              Br(I,Ej)=B(I,4)
4580          NEXT I
4590          RETURN
4600 !
4610 Distr: ! CALCUL DE LA DISTRIBUTION DES CONSTITUANTS ENTRE LES PHASES
4620          ! A L'ETAGE Ej
4630          FOR K=1 TO Aj
4640              Mt(K,Ej,0)=0
4650              Mt(K,Ej,1)=0
4660              IF M(K,5)=0 THEN
4670                  Mt(K,Ej,0)=M(K,1)
4680              ELSE
4690                  Mt(K,Ej,1)=M(K,1)
4700              END IF
4710          FOR J=1 TO Cj
4720              IF M(J+Aj,5)=0 THEN
4730                  Mt(K,Ej,0)=Mt(K,Ej,0)+C(J,K)*M(J+Aj,1)
4740              ELSE
4750                  Mt(K,Ej,1)=Mt(K,Ej,1)+C(J,K)*M(J+Aj,1)
4760              END IF
4770          NEXT J
4780  NEXT K
4790 ! CALCUL DES COEFFICIENTS DE PARTAGE
4800          FOR K=1 TO Aj
4810              IF M(K,5)=0 THEN
4820                  Kp(K,Ej)=Mt(K,Ej,1)/Mt(K,Ej,0)
4830              ELSE
4840                  Kp(K,Ej)=Mt(K,Ej,0)/Mt(K,Ej,1)
4850              END IF
4860          NEXT K

```

```

4870         RETURN
4880 !
4890 Mat_inv: ! INVERSION D'UNE MATRICE NON SYMETRIQUE
4900         Um=1
4910         Em=1.E-200
4920         FOR Im=1 TO Dm
4930             Am(Im)=0
4940         NEXT Im
4950         FOR Im=1 TO Dm
4960             Pvm=0
4970             FOR Jm=1 TO Dm
4980                 IF Am(Jm)=1 THEN 5070
4990                 FOR Km=1 TO Dm
5000                     IF Am(Km)=1 THEN 5060
5010                     IF ABS(Pvm)<ABS(Z(Jm,Km)) THEN
5020                         Vm=Jm
5030                         Wm=Km
5040                         Pvm=Z(Jm,Km)
5050                     END IF
5060                 NEXT Km
5070             NEXT Jm
5080 ! RECHERCHE DU PLUS GRAND ELEMENT PM
5090             IF ABS(Pvm)<Em THEN
5100                 DISP "MATRICE SINGULIERE"
5110                 BEEP
5120                 Um=0
5130                 PAUSE
5140             END IF
5150             Am(Wm)=1
5160             Lmat(Im)=Vm
5170             Cm(Im)=Wm
5180             IF Vm=Wm THEN 5250
5190             FOR Hm=1 TO Dm
5200                 Pwm=Z(Vm,Hm)
5210                 Z(Vm,Hm)=Z(Wm,Hm)
5220                 Z(Wm,Hm)=Pwm
5230             NEXT Hm
5240 ! MISE DU PIVOT SUR LA DIAGONALE
5250             Um=Um*Pvm
5260             Z(Wm,Wm)=1
5270             FOR Hm=1 TO Dm
5280                 Z(Wm,Hm)=Z(Wm,Hm)/Pvm
5290             NEXT Hm
5300             FOR Hm1=1 TO Dm
5310                 IF Hm1=Wm THEN 5370
5320                 Pwm=Z(Hm1,Wm)
5330                 Z(Hm1,Wm)=0
5340                 FOR Hm=1 TO Dm
5350                     Z(Hm1,Hm)=Z(Hm1,Hm)-Pwm*Z(Wm,Hm)
5360                 NEXT Hm
5370             NEXT Hm1
5380         NEXT Im
5390         ! INVERSION DES COLONNES
5400         FOR Im=Dm TO 1 STEP -1
5410             Vm=Lmat(Im)
5420             Wm=Cm(Im)
5430             IF Vm=Wm THEN 5500
5440             FOR Hm=1 TO Dm
5450                 Pwm=Z(Hm,Vm)
5460                 Z(Hm,Vm)=Z(Hm,Wm)
5470                 Z(Hm,Wm)=Pwm
5480             NEXT Hm
5490             Um=-Um
5500         NEXT Im
5510         RETURN
5520 !
5530 Tr1: ! ECHELLES ET AXES
5540         GRAPHICS ON
5550         GINIT
5560         Xmin=1
5570         Xmax=Net
5580         Distr=-1
5590         Ymax=2
5600 Tr2:         GCLEAR
5610         GINIT
5620         VIEWPORT 0,133,25,100
5630         WINDOW Xmin-.07*(Xmax-Xmin),Xmax+.05*(Xmax-Xmin),Distr-.05*(Ymax-Di
str),Ymax+.05*(Ymax-Distr)
5640         CSIZE 4,.5
5650         LOGS 8
5660         MOVE 1,-1
5670         LABEL ".1 "

```



```
5680      MOVE 1,0
5690      LABEL "1 "
5700      MOVE 1,1
5710      LABEL "10 "
5720      MOVE 1,2
5730      LABEL "100 "
5740      FOR I=1 TO Net
5750          MOVE I,Distr
5760          LOG 6
5770          LABEL VAL$(Net-I+1)
5780      NEXT I
5790      CLIP Xmin,Xmax,Distr,Ymax
5800      LINE TYPE 3
5810      GRID 1,1,1,1
5820      LINE TYPE 1
5830      FRAME
5840      RETURN
5850 !
5860 Chargement: ! chargement des données (jeu de complexes, constantes,...)
5870      ASSIGN @Buf2 TO Do$
5880      ENTER @Buf2;Aj,Cj,Rj,Ek,Xj,Gj,Dj,Bs$
5890      GOSUB Alloc
5900      FOR I=1 TO Aj
5910          ENTER @Buf2;Cs$(I)
5920      NEXT I
5930      FOR I=0 TO 15
5940          ENTER @Buf2;Ie(I)
5950      NEXT I
5960      FOR I=1 TO Aj
5970          FOR J=1 TO 6
5980              ENTER @Buf2;D(I,J)
5990          NEXT J
6000      NEXT I
6010      FOR I=1 TO Aj
6020          FOR J=1 TO Cj
6030              ENTER @Buf2;C(J,I)
6040          NEXT J
6050      NEXT I
6060      FOR I=1 TO Cj
6070          FOR J=1 TO 5
6080              ENTER @Buf2;B(I,J)
6090          NEXT J
6100      NEXT I
6110      FOR I=1 TO Aj+Cj
6120          FOR J=1 TO Aj+Cj
6130              ENTER @Buf2;G(I,J)
6140          NEXT J
6150      NEXT I
6160      ASSIGN @Buf2 TO *
6170      FOR I=1 TO Aj
6180          M(I,2)=D(I,1)
6190      NEXT I
6200      FOR I=1 TO Cj
6210          M(I+Aj,2)=B(I,1)
6220      NEXT I
6230      RETURN
6240 !
6250 Alloc: ALLOCATE Cs$(Aj)[20],D(Aj,6),C(Cj,Aj),B(Cj,5),G(Aj+Cj,Aj+Cj)
6260          ALLOCATE L(Aj,2),M(Aj+Cj,5),Pz(Aj+Cj,Aj+Cj)
6270          ALLOCATE De(Aj+Cj,Aj+Cj)
6280          ALLOCATE W(Aj),V(Aj),X(Aj)
6290      RETURN
6300 !
6310 Lec: ! LECTURE
6320      As$=As$$ " "
6330      FOR Jlec=1 TO 40
6340          A(Jlec)=0
6350      NEXT Jlec
6360      Fjlec=0
6370      Falec=0
6380      FOR Llec=1 TO LEN(As$)
6390          IF Falec=1 THEN 6460
6400          IF As$[Llec,Llec]<>" " THEN
6410              Fblec=Llec
6420              Fjlec=Fjlec+1
6430              Falec=1
6440          END IF
6450          GOTO 6500
6460          IF As$[Llec,Llec]=" " THEN
6470              A(Fjlec)=VAL(As$[Fblec,Llec-1])
6480              Falec=0
```

```
6490         END IF
6500     NEXT Lloc
6510     Ass=" "
6520     RETURN
6530 !
6540 News: !
6550         Td2=TIMEDATE
6560         Td3=Td2-Td1
6570         Td4=INT(Td3/3600)
6580         Td5=INT((Td3-Td4*3600)/60)
6590         Td6=INT(Td3-Td4*3600-Td5*60)
6600         OUTPUT 701 USING ",2D,A,2D,A,2D";Td4,";",Td5,";",Td6
6610         OUTPUT 701;CHR$(12)
6620         PAUSE
6630 Hyper: ! CALCUL DE LA FONCTION Th(X)
6640         Thyp=(EXP(Xh/Cor1)-EXP(-Xh/Cor1))/(EXP(Xh/Cor1)+EXP(-Xh/Cor1))
6650         RETURN
6660         END
```

