

CHAPITRE I

CADRE THERMODYNAMIQUE : ESTIMATION DES LOIS D'ÉCHANGE FLUIDE AQUEUX-SOLUTION SOLIDE

I.1 Rappels thermodynamiques

- I.1.1- Expression du potentiel chimique
- I.1.2 Coefficient d'activité : États de référence
- I.1.3 Coefficients d'activité en convention I
- I.1.4. Volume molaire et volume molaire partiel

I.2 Modèles de solution solide

- I.2.1 Solutions binaires
- I.2.2- Solutions ternaires
- I.2.3- Exemples de solution solide
 - a.-grenat
 - b.- pyroxène

I.3- Modèle de solution fluide

I.4- Isotherme d'échange entre minéraux et solution : application aux grenats et aux pyroxènes calciques.

- I.4.1- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre de dissociation
- I.4.2- Modèle d'isothermes utilisant les potentiels chimiques
- I.4.3- Modèles d'isothermes utilisant l'équilibre d'échange
- I.4.4- Constantes d'équilibres
- I.4.5- Généralisation de I.4.3
 - a.- Expression de C_i^s en fonction des x_i^s
 - b.- Expression complète de l'isotherme
 - c.- Mise sous la forme d'une isotherme de Langmuir

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'échange chimique entre un fluide (phase fluide) et un minéral (phase solide). Notre but est de modéliser le comportement de chaque phase du système et de déterminer, quand l'équilibre est atteint, la fonction isotherme régissant le partage des constituants entre ces deux phases. On ne tient pas compte ici de l'hétérogénéité des milieux poreux naturels.

Le premier paragraphe est consacré à des rappels de thermodynamique concernant le potentiel chimique, les coefficients d'activité et l'expression du volume en fonction des volumes molaires et des volumes molaires partiels. - Nous établissons ensuite, à partir de l'expression de l'énergie d'excès et grâce à la relation de Gibbs-Duhem, les coefficients d'activité d'une solution solide binaire régulière ou subrégulière. Nous avons également généralisé ceci au cas ternaire à partir de l'énergie d'excès donnée dans Grover ([14]) et aussi dans un cadre plus général. Ces coefficients d'activité interviennent dans l'expression de la fonction isotherme. Pour cette dernière, nous présentons au troisième paragraphe trois modèles de construction d'isothermes avec une application au cas de l'échange entre fluide et solution solide de grenat ou de pyroxène calcique. Ces modèles d'isothermes sont obtenues à l'aide des potentiels chimiques ou à partir des constantes d'équilibre des réactions chimiques du système.

Ces réactions peuvent être écrites comme :

- des réactions de dissociation
- ou bien des réactions d'échange

I.1- Rappels thermodynamiques

I.1.1- Expression du potentiel chimique ([42])

Soient M le nombre de constituants d'une phase et n_i le nombre de moles du constituant i de cette phase. La fraction molaire x_i du constituant i dans cette phase est donnée par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1..M} n_i} \quad \left(\sum_{i=1}^{i=M} x_i = 1 \right)$$

L'expression du potentiel chimique d'un constituant i , en fonction de T , P et des x_i , s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \text{Log}(\gamma_i \cdot x_i)$$

La grandeur γ_i s'appelle le coefficient d'activité du constituant i . Elle est fonction de la pression P et de la température T et des fractions molaires : $\gamma_i = \gamma_i(P, T, x_{j=1, \dots, M})$.

Le produit $\gamma_i x_i = a_i$ s'appelle l'activité du constituant i .

I.1.2- Coefficient d'activité : États de référence

Le but de cette section est de voir dans quelles conditions le coefficient d'activité γ_i vaut 1. Trois conventions d'état de références sont généralement adoptées. Dans ce qui suit, $\gamma_i^{(J)}$ désigne le coefficient d'activité du constituant i relatif à la convention J .

Convention I : référence corps pur

$$\text{On a : } \gamma_i^{(I)} = 1 \text{ si } x_i = 1$$

Dans cette convention, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = g_i^0 + RT \text{Log}(\gamma_i^{(I)} \cdot x_i) \quad (1.1)$$

où g_i^0 désigne l'enthalpie libre molaire du constituant i .

Convention II : référence solution infiniment diluée

Dans cette convention l'échelle des concentrations balayées n'est pas la même pour tous les constituants. On fait la distinction entre solvant et soluté.

Pour le solvant :

$$\gamma_0^{(II)} = 1 \text{ si } x_0 = 1.$$

Pour le soluté (s):

$$\gamma_s^{(II)} = 1 \text{ si } x_s \rightarrow 0$$

Pour le solvant, les conventions I et II se confondent :

$$\mu_0 = g_0^0 + RT \text{Log}(\gamma_0^{(I)} \cdot x_0) = g_0^0 + RT \text{Log}(\gamma_0^{(II)} \cdot x_0)$$

Pour chaque soluté :

$$\mu_s = \mu_s^{*(II)} + RT \text{Log}(\gamma_s^{(II)} \cdot x_s) \quad (1.2)$$

Convention III : référence solution molaire

Dans ce cas il est préférable d'exprimer l'activité a_s du constituant en fonction de sa molarité C_s :

$$a_s = \gamma_s^{(III)} C_s$$

et $\gamma_s^{(III)} = 1$ si $C_s = 1 \text{ mol/l}$

μ_s s'écrit dans ce cas :

$$\mu_s = \mu_s^{*(III)} + RT \text{Log}(\gamma_s^{(III)} \cdot C_s) \quad (1.3)$$

I.1.3- Coefficients d'activité en convention I

Par définition, l'énergie d'excès G_{ex} est donnée par :

$$G_{ex} = G - G_{ideal}$$

où G et G_{ideal} désignent respectivement l'enthalpie libre et l'enthalpie libre d'une solution parfaite. L'expression de G_{ideal} est donnée par :

$$G_{ideal} = \sum_i x_i (g_i^0 + RT \text{Log} x_i)$$

Or, on sait que le potentiel chimique se confond avec l'enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Donc on peut écrire que :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

ou en terme de fraction molaire x_i :

$$\bar{G} = \sum_i x_i \mu_i .$$

En exprimant le potentiel chimique en convention I, l'expression de G devient :

$$\bar{G} = \sum_i x_i (g_i^0 + RT \text{Log}(\gamma_i^{(I)} x_i))$$

On déduit donc d'après la définition de G_{ex} , que :

$$\bar{G}_{ex} = RT \sum_i x_i \text{Log} \gamma_i^{(I)}$$

Et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem, on a :

$$RT \text{Log} \gamma_i^{(I)} = \left(\frac{\partial \bar{G}_{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.4)$$

Remarques

- On utilise la convention I lorsque les constituants de la solution jouent un rôle symétrique et l'échelle des concentrations balayées est la même pour tous les constituants. Et on adopte généralement les conventions I et II pour une solution solide et la convention III pour une solution fluide.

- Le raisonnement précédent a été fait pour une quantité d'une mole de solution. Donc on peut confondre nombre de moles et fraction molaire pour un même constituant i.e. $n_i = x_i$.

I.1.4- Volume molaire et volume molaire partiel

Par définition, le volume d'excès du mélange est donné par:

$$V_{ex} = V - V_{ideal} = V - \sum_i n_i V_i^0$$

Si le volume d'excès de mélange de la solution est négligeable alors on peut confondre le volume molaire V_i^0 et le volume molaire partiel \bar{V}_i du constituant i de la solution solide ($\bar{V}_i \cong V_i^0$) et le volume total de la solution solide sera:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i = \sum_i n_i V_i^0 \quad (1.5)$$

I.2- Modèles de solution solide

I.2.1- Solutions binaires

a) Solutions strictement régulières

Par définition, l'énergie d'excès d'une solution solide strictement régulière (ou symétrique) à deux pôles i et j pour un modèle d'interaction par paires s'écrit ([32], [42]) :

$$G_{ex} = w_{ij}x_i x_j \quad \text{où } x_i + x_j = 1 \quad (1.6)$$

Soit n le nombre de sites où l'échange s'effectue.

On déduit d'après (1.4) que :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{ij}(1 - x_i)^2$$

Et par suite le coefficient d'activité γ_i s'écrit :

$$\gamma_i = e^{\frac{w_{ij}}{nRT}(1-x_i)^2} \quad (1.7)$$

Condition de stabilité thermodynamique

Par définition, l'enthalpie libre du mélange s'écrit :

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_{i=1,2} x_i \text{Log} a_i = RT \sum_{i=1,2} x_i \text{Log} (x_i \gamma_i) = f(x_1)$$

posons : $a = \frac{w_{ij}}{nRT}$. Il existe alors une température critique T_c telle que :

$$\frac{w_{ij}}{nRT_c} = 2 \quad (1.8)$$

Une étude simple de la fonction f nous montre que :

- ⊖ Si $T > T_c$ alors $a < 2$ et l'énergie libre de mélange présente un seul minimum : la solution est alors stable.
- ⊖ Si $T < T_c$ alors $a > 2$ et l'énergie libre de mélange présente 3 extrema :
 - un maximum pour $x_1 = 0.5$;
 - et deux minima symétriques par rapport à $x_1 = 0.5$.

La solution est alors instable et présente une zone de démixtion entre les deux minima qui traduit généralement des interactions répulsives entre les constituants de la solution. L'influence des paramètres de la solution solide sur la stabilité de la phase solide diminue avec la montée de la température. On peut dire donc que les températures élevées favorisent le mélange entre les constituants de cette phase.

Au chapitre III, on montre effectivement que le paramètre a doit vérifier la condition $a < 2$ pour que la solution soit stable.

b.- Solutions subrégulières

Pour un modèle d'interaction par triplets, on généralise l'énergie d'excès à des solutions dites subrégulières par ([3], [14], [15]):

$$G_{ex} = x_i (G_{ijj} x_i x_j) + x_j (G_{iji} x_i x_j) \quad (1.9)$$

Où G_{ijj} et G_{iji} sont des constantes.

D'après (1.4), on tire que :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = (2G_{ijj} - G_{iji}) x_j^2 - 2(G_{ijj} - G_{iji}) x_j^3 \quad (1.10)$$

Pour retrouver $RT \text{Log} \gamma_j$, il suffit de permuter les indices i et j .

Remarques

- Si $G_{ijj} = G_{iji}$ dans (1.9) et (1.10), on retrouve l'expression de l'énergie d'excès et le coefficient d'activité d'une solution strictement régulière.
- Les solutions régulières sont appelées encore solutions symétriques du fait que G_{ex} est symétrique par rapport à $x_1 = x_2 = 0.5$ et par analogie, les solutions subrégulières sont aussi appelées encore solutions dissymétriques (G_{ex} n'est pas symétrique par rapport à $x_1 = x_2 = 0.5$).

I.2.2- Solutions ternaires

Il n'y a pas de définition précise pour l'énergie d'excès d'une solution strictement régulière ou subrégulière à plus de deux constituants. Certains auteurs, remarquant la symétrie de cette grandeur par rapport aux fractions molaires dans le cas binaire, étendent le résultat précédent à des solutions à plusieurs constituants et d'autres l'expriment suivant le type de solution.

a.- Cas général pour un modèle d'interaction par paire

L'expression de l'énergie d'excès d'une solution solide binaire strictement régulière se généralise dans le cas d'une solution ternaire par ([32], [42]):

$$G_{ex} = w_{12}x_1x_2 + w_{13}x_1x_3 + w_{23}x_2x_3 \quad (1.11)$$

L'expression (1.11) est exprimée pour une mole totale de solution. On peut donc confondre n_i et x_i . Pour n_i moles du constituant i , l'expression complète de l'énergie d'excès s'écrit :

$$G_{ex} = w_{12} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2 + n_3} + w_{13} \frac{n_1 n_3}{n_1 + n_2 + n_3} + w_{23} \frac{n_2 n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

Soit n le nombre de sites où l'échange s'effectue.

D'après (1.4), on a :

$$nRT \text{Log} \gamma_1^{(I)} = w_{12}x_2(1-x_1) + w_{13}x_3(1-x_1) - w_{23}x_2x_3$$

En prenant une mole totale de solution, on obtient :

$$nRT \text{Log} \gamma_1^{(I)} = -G_{ex} + \sum_{j \neq 1} w_{1j} x_j$$

De même, en faisant une permutation d'indice, on obtient :

$$nRT \text{Log} \gamma_i^{(I)} = -G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j \quad \text{avec } w_{ij} = w_{ji}$$

$$\gamma_i^{(I)} = e^{\frac{1}{nRT}(-G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j)} \quad (1.12)$$

b.- Coefficients d'activité à partir de l'énergie d'excès d'une solution ternaire

Pour l'énergie d'excès d'une solution solide ternaire, on peut aussi prendre l'expression suivante (Grover, [14]) :

$$G_{ex} = w_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (1.13)$$

D'après (1.4) on obtient pour $i = 1, 2, 3$:

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{123} \left(\prod_{j \neq i} x_j \right) \left(\sum_{j \neq i} x_j - x_i \right)$$

ou encore (en utilisant $\sum x_j = 1$)

$$nRT \text{Log} \gamma_i = w_{123} \left(\prod_{j \neq i} x_j \right) (1 - 2x_i)$$

Pour une mole totale de solution on a :

$$nRT \text{Log} \gamma_i = -2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j$$

Et par suite :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT} (-2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j)} \quad (1.14)$$

Remarque

- Dans notre cas, nous allons travailler sur des solutions solides régulières en utilisant un modèle d'interaction par triplets (sans dissymétrie). Cependant il existe des modèles d'interaction par triplets qui introduisent une dissymétrie dans les propriétés thermodynamiques de la solution ([3], [15]).

- En multipliant par $\sum x_i = 1$, l'expression de l'énergie d'excès exprimée dans le cas général (éq. (1.11)), on obtient la relation (1.15a) :

$$G_{ex} = w_{12} (x_1^2 x_2 + x_1 x_2^2) + w_{13} (x_1^2 x_3 + x_1 x_3^2) + w_{23} (x_2^2 x_3 + x_2 x_3^2) + (w_{12} + w_{13} + w_{23}) x_1 x_2 x_3$$

Dans cette expression, le dernier terme de la sommation apparaît comme l'énergie d'excès donnée par Grover.

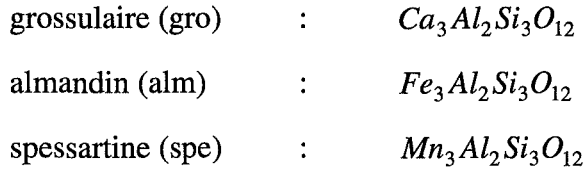
- On peut aussi exprimer l'énergie d'excès à partir de la combinaison de trois termes de mélange binaire subrégulier ([14]):

$$G_{ex} = x_1 x_2 x_3 [(w_{12} + w_{13}) x_1 + (w_{21} + w_{23}) x_2 + (w_{31} + w_{32}) x_3] \quad (1.15b)$$

I.2.3- Exemples de solution solide

a.- Grenat

Le grenat est une solution solide entre plusieurs pôles dont nous retiendrons que les constituants suivants utiles dans les applications que nous voulons mener :



L'activité d'un constituant i du grenat est donnée par l'expression suivante ([3],[50]):

$$(a_i^{gr})^{\frac{1}{3}} = x_i^{gr} \gamma_i^{gr} \quad \text{pour } i = Ca, Fe, Mn \quad (1.16)$$

Fractions molaires

Dans une mole de *gro* on a 3 moles de *Ca* ($n_{Ca} = 3n_{gr}$), et on a :

$$x_{gr} = \frac{n_{gr}}{n_{gr} + n_{alm} + n_{spe}} = \frac{n_{Ca}}{n_{Ca} + n_{Fe} + n_{Mn}} := x_{Ca}$$

La dernière égalité représente la fraction molaire de *Ca* par rapport aux autres espèces chimiques *Ca*, *Fe* et *Mg*. On peut aussi de même établir les autres égalités.

Par abus de langage, on peut écrire donc que :

$$\begin{cases} x_{gro} = x_{Ca} \\ x_{alm} = x_{Fe} \\ x_{spe} = x_{Mn} \end{cases} \quad (1.17)$$

Relation entre fractions molaires et concentrations en phase solide

Considérons un domaine de roche de volume V et de porosité ϕ . Si cette dernière est relativement constante, on peut approcher le volume de la phase solide V^s et celui de la phase fluide V^f contenus dans V respectivement par $(1 - \phi)V$ et ϕV .

Les volumes d'excès de mélange des solutions binaires du grenat sont négligeables et ne dépassent pas la valeur maximale de l'ordre de 0.02 (Berman [3]) (nous admettons que ca sera aussi le cas pour les pyroxènes). On peut donc confondre le volume molaire V_i^0 et le volume molaire partiel \bar{V}_i du constituant i de la solution solide ($\bar{V}_i \cong V_i^0$) et le volume total de la solution solide sera:

$$(1 - \phi)V = V^s = n_{gr} V_{gr}^0 + n_{alm} V_{alm}^0 + n_{spe} V_{spe}^0$$

L'expression de la fraction molaire en fonction des concentrations est :

$$C_{Ca}^s = \frac{n_{Ca}^s}{V^s} = \frac{n_{Ca}^s}{n_{gro} \bar{V}_{gro} + n_{alm} \bar{V}_{alm} + n_{spe} \bar{V}_{spe}}$$

Dans une mole de gro (resp. alm, spe), on a 3 moles de Ca (resp. Fe, Mn). Donc :

$$C_{Ca}^s = \frac{3n_{Ca}^s}{n_{Ca}^s \bar{V}_{gro} + n_{Fe}^s \bar{V}_{alm} + n_{Mn}^s \bar{V}_{spe}} = \frac{3x_{Ca}^s}{x_{Ca}^s \bar{V}_{gro} + x_{Fe}^s \bar{V}_{alm} + x_{Mn}^s \bar{V}_{spe}}$$

Soit \bar{V}_0 est le volume molaire moyen du grenat. Puisque les volumes molaires des constituants du grenat sont très proches (cf. Annexe), on peut approcher l'expression précédente par :

$$C_{Ca}^s = \frac{3}{\bar{V}_0} x_{Ca}^s$$

et $x_{Ca} = \frac{\bar{V}_0}{3} C_{Ca}^s = B \cdot C_{Ca}^s \quad \text{où } B = \frac{\bar{V}_0}{3}$

De même $x_i^{gt} = B \cdot C_i^s \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.18)$

b.- pyroxène

Le pyroxène est une solution solide qui comporte de nombreux pôles, nous retiendrons les constituants suivants utiles dans les applications que nous voulons mener :



L'activité du constituant i du pyroxène est donnée par l'expression suivante :

$$a_i^{prx} = x_i^{prx} \gamma_i^{prx} \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.19)$$

Fractions molaires

Comme pour les grenats, on a :

$$\begin{cases} x_{dio} = x_{Mg}^{prx} \\ x_{hed} = x_{Fe}^{prx} \\ x_{joh} = x_{Mn}^{prx} \end{cases} \quad (1.20)$$

Relation entre fractions molaires et concentration en phase solide

Comme pour les grenats on a :

$$C_{dio}^s + C_{hed}^s + C_{joh}^s \equiv \frac{1}{\bar{V}_0}$$

où \bar{V}_0 est le volume molaire moyen du pyroxène.

Et comme pour les grenats, on peut faire l'approximation suivante :

$$x_i^{prx} = \bar{V}_0 C_i^s \quad \text{pour } i = Mg, Fe, Mn \quad (1.21)$$

Remarque:

- Cette approximation est justifiée par le fait qu'on peut confondre le volume molaire et le volume molaire partiel puisque le volume d'excès est négligeable et que les volumes molaires des pôles du pyroxènes sont proches (propriété de la solution solide)

- Le passage des concentrations aux fractions molaires en phase solide nous sera utile par la suite (chapitre II) pour exprimer les équations de conservation de matière en fonction des x_i^s seulement ■

I.3- Modèle de solution fluide

Pour une solution fluide, on exprime généralement le potentiel chimique en convention III. D'après l'équation (1.3) on a :

$$\mu_i^f = \mu_i^{*(III)} + RT \text{Log}(\gamma_i^{(III)} \cdot C_i^f) \quad i = 1, \dots, M \quad (1.22)$$

solution fluide est diluée idéale si le nombre de molécules des solutés dans la phase est si faible qu'elles n'interagissent pas entre elles.

on montre ([42]) que si la solution est *diluée idéale*, on a alors pour $i = 1, \dots, M$:

$$\gamma_i^{(II)} = \gamma_i^{(III)} = 1 \quad \text{quels que soient } P \text{ et } T \quad (1.23)$$

et on peut approcher C_i^f par :

$$C_i^f \cong \frac{x_i^f}{V_0^0} \quad (1.24)$$

où x_i^f est la fraction molaire du constituant i dans la phase fluide et V_0^0 est le volume molaire du solvant pur (dans notre cas le solvant est l'eau).

1.4- Isotherme d'échange entre minéraux et solution : application aux grenats et aux pyroxènes calciques

Introduction

Le système que nous étudions est constitué de deux phases: une phase solide (qui sera assimilée à une solution solide de type déterminé, par exemple solution régulière, avec deux degrés de liberté indépendants) et une phase fluide aqueuse (contenant différentes espèces dont il faudra aussi préciser le comportement).

La fonction qui relie les concentrations des éléments chimiques dans le fluide aqueux à leurs valeurs dans le solide est appelée *isotherme*. Pour calculer cette fonction, trois grandes options s'offrent à nous:

- dans la première, nous pouvons écrire l'équilibre de dissociation de la solution solide en différentes espèces contenues dans la solution aqueuse.
- dans la seconde, qui est une variante de la première, nous pouvons écrire l'égalité des potentiels chimiques d'espèces convenablement choisies dans le fluide et dans la solution solide.
- dans la troisième, nous nous contentons d'écrire des *équilibres d'échange* d'espèces entre deux pôles de la solution solide pris deux à deux.

Dans les sections 1.4.1 et 1.4.2. ci-dessous, nous donnons quelques indications sur les méthodes à suivre selon les deux premières options. La mise en oeuvre de ces méthodes demande de connaître la nature et les propriétés thermodynamiques de toutes les espèces aqueuses en solution qui interviennent dans l'équilibre minéral-solution.

En particulier, il nous faut déterminer les coefficients d'activité des espèces en solution peuvent être très variables suivant le type de solution. Les solutions hydrothermales sont très généralement chlorurées et les travaux expérimentaux montrent qu'on ne peut pas

considérer comme idéales, malgré leur dilution (Brimhall and Crerar[49], Anderson and Crerar [50]). Il nous faut aussi considérer a priori l'existence de plusieurs espèces pour chacun des éléments en solution (discussion de la spéciation).

Nous préférons la troisième option qui permet de nous affranchir, au moins partiellement, des limitations précédentes et qui a l'avantage de pouvoir utiliser directement certains travaux expérimentaux; ceux-ci peuvent en effet exprimer les équilibres minéraux-solution sous la forme de coefficients de partage faisant intervenir les pôles des solutions solides. La section 1.4.3. ci-dessous expose une telle approche dans le cas des solutions solides de grenats et de pyroxènes. La validité thermodynamique de cette troisième approche s'appuie par exemple sur les travaux de Pascal et Roux ([54], [55]) ou de Bartholomew ([52]) qui montrent que, dans le cas de l'écriture sous forme d'échange entre deux minéraux et une solution aqueuse, on fait apparaître des *rappports d'activités d'espèces en solution qui sont pratiquement égaux à des rapports de concentrations*. Ce résultat permet de s'affranchir de la question délicate des coefficients d'activité des espèces aqueuses dans les solutions hydrothermales. Il permet aussi de nous affranchir de la discussion complète de la spéciation dans la mesure où l'on peut montrer que, dans les conditions les plus courantes, les rapports de concentrations précédents peuvent s'écrire en fonction des *espèces dominantes* (les complexes chlorurés $CaCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$ et $FeCl_2$ par exemple pour les solutions hydrothermales dans les conditions qui nous intéressent), ce qui correspond donc directement et à peu près aux rapport des concentrations *totales* des éléments concernés par les échanges avec les solides (et dont nous avons besoin dans les calculs des isothermes).

Généralités sur les équilibres d'échange entre solutions solides et fluides hydrothermaux

Sous des conditions de haute température (450°C- 700°C) et des pression de l'ordre de (1 à 2 Kbar), les interactions électrostatiques augmentent dans le fluide et l'association des ions devient importante. Les espèces hautement chargées deviennent instables et les espèces électriquement neutres comme $CaCl_2$, $MnCl_2$ et $FeCl_2$ dominant ([49],[50]). Cette tendance vers la formation de complexes électriquement neutres ou à faible charges est prédite par la décroissance de la constante diélectrique de l'eau avec la température (Brimhall and Crerar, [49]). Les températures élevées favorisent aussi le mélange entre les constituants de la solution solide.

Une étude expérimentale sur les équilibres d'échange entre une solution chlorurées et un mélange binaire grossulaire-spessartite (Gavrieli, [51]) ou forstérite- fayalite (Bartholomew, [52]) montre que :

- le coefficient de partage K_d varie avec la composition de la solution solide. Ceci indique une certaine non idéalité dans le système ;

- pour différents P et T , $\ln K_d$ est une fonction linéaire de la fraction molaire de l'un des constituants de la solution solide. La droite de regression obtenue à partir des mesures expérimentales a la forme suivante :

$$\ln K_d = \ln K_e + w_G(1-2x_i)/RT \quad (1.25)$$

$$(x_i = x_{Ca} = x_{gro} \text{ pour les grenats et } x_i = x_{Mg} = x_{fo} \text{ pour les olivines})$$

- les variables du modèle de la solution fluide contribuent peu (ont peu d'effet sur) à la variation apparente de K_d avec la composition du solide.

Ceci montre que dans ces conditions :

- l'influence de la non idéalité de la solution solide est plus importante que celle de la solution fluide.
- La valeur de la constante d'équilibre K_e peut être déterminée expérimentalement par cette méthode en considérant des mélanges binaires réguliers ■

Pour exprimer la fonction isotherme d'échange à l'équilibre, on peut suivre les étapes suivantes:

- 1- déterminer les ligands existants dans la solution hydrothermale: OH^- , Cl^- , HS^- .
- 2- suivant les conditions de température et de pression :
 - déterminer les espèces stables
 - celles qui sont dominantes
- 3- écrire les équilibres de dissociation ou d'échange
- 4- déterminer les constantes d'équilibre (expression en fonction des activités)
- 5- établir les relations liant les activités aux concentrations en phase fluide (en se basant sur les données expérimentales, et le type de solution)
- 6- à partir de ces constantes d'équilibre, exprimer la fonction isotherme de telle sorte qu'elle ne fait intervenir que les concentrations ou les fractions molaires des espèces qui nous intéressent.

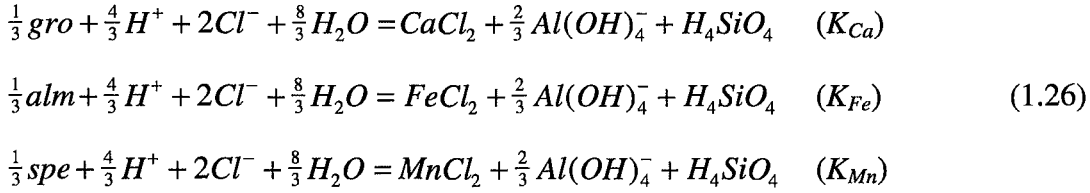
Dans ce qui suit, nous présentons les trois modèles de construction d'isothermes. Le premier utilisant les équilibres de dissociation est décrit dans la section 1.4.1. Pour ces équilibres de dissociation, plusieurs écritures sont possibles (suivant les composition du fluide hydrothermal et les conditions thermodynamiques) ; la nature des espèces en solution peut être discutée. Cette formulation ainsi que celle utilisant les potentiels chimiques (section 1.4.2) ne seront pas utilisées dans le présent travail. Nous utiliserons la formulation d'échange décrite dans la section 1.4.3 où la plupart des espèces s'éliminent. En plus, elle est mieux adaptée au problème de transport (Cf. chap. II) puisqu'il fait inclure les concentrations des espèces en solution et non pas leurs activités.

Remarque : On suppose que les coefficients d'activité ne changent pas au cours de l'échange chimique entre le fluide et le solide ■

I.4.1- modèle d'isothermes utilisant les constantes de dissolution

a.- Solution fluide-grenat

On peut proposer l'équilibre de dissolution suivant :



A l'équilibre, on a les égalités suivantes :

$$K_{Ca} = \frac{a_{CaCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.27)$$

$$K_{Fe} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.28)$$

$$K_{Mn} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}}{x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt} \cdot (a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}} \quad (1.29)$$

En cherchant le rapport R commun aux trois expressions précédentes :

$$R = \frac{(a_{H^+}^{fl})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{Cl^-}^{fl})^2 (a_{H_2O}^{fl})^{\frac{8}{3}}}{a_{FeCl_2}^{fl} a_{H_4SiO_4}^{fl} \cdot (a_{Al(OH)_4^-}^{fl})^{\frac{2}{3}}},$$

on obtient :

$$\frac{a_{Ca}^{fl}}{K_{Ca} x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}} = \frac{a_{Fe}^{fl}}{K_{Fe} x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} = \frac{a_{Mn}^{fl}}{K_{Mn} x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} = \frac{a_{Ca}^{fl} + a_{Fe}^{fl} + a_{Mn}^{fl}}{K_{Ca} x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + K_{Fe} x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + K_{Mn} x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.30)$$

En utilisant les notations suivantes :

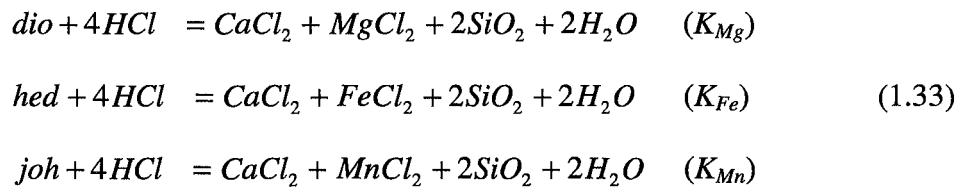
$$\begin{cases} 1 = Ca \\ 2 = Fe \\ 3 = Mn \end{cases} \text{ et } \begin{cases} K_1 = K_{Ca} \\ K_2 = K_{Fe} \\ K_3 = K_{Mn} \end{cases} \quad (1.31)$$

on obtient d'après (1.30):

$$\frac{a_i^{fl}}{\sum_i a_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_i K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \quad i = Ca, Fe, Mn \quad (1.32)$$

b.- Étude de l'équilibre solution -pyroxène

On peut proposer l'équilibre de dissolution :



Avec les notations suivantes:

$$\begin{cases} 1 = Mg(\equiv dio) \\ 2 = Fe(\equiv hed) \\ 3 = Mn(\equiv joh) \end{cases} \text{ et } \begin{cases} K_1 = K_{Mg} \\ K_2 = K_{Fe} \\ K_3 = K_{Mn} \end{cases} \quad (1.34)$$

la fonction isotherme s'écrit comme dans le cas des grenats comme suit:

$$\left\{ \frac{a_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} a_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \quad i = Mg, Fe, Mn \right. \quad (1.35)$$

I.4.2- Modèle d'isothermes utilisant les potentiels chimiques

Cette méthode s'applique au cas où une espèce chimique est présente dans deux phases en équilibre chimique. Rappelons qu'il est plus commode d'exprimer le potentiel chimique d'une solution solide régulière en convention I et II et de l'exprimer en convention III pour une solution fluide infiniment diluée (cf. §I.1).

Quand l'équilibre chimique est atteint entre les deux phases, on a égalité des potentiels chimiques. Pour $i = 1, \dots, N$ on a :

$$\mu_i^{*(III)} + RT \log C_i^f = g_i^0 + RT \log(\gamma_i^{(I)} x_i) \quad (1.36)$$

L'égalité (1.36) se traduit par :

$$C_i^f = K_i(T) x_i \gamma_i^{(I)} \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (1.37)$$

où : $K_i(T) = e^{\frac{g_i^0 - \mu_i^{*(III)}}{RT}}$ et les γ_i sont donnés par (1.4).

Si on fixe P et T , C_i^f apparaît comme une fonction des fractions molaires $x_{j=1, \dots, N}$:

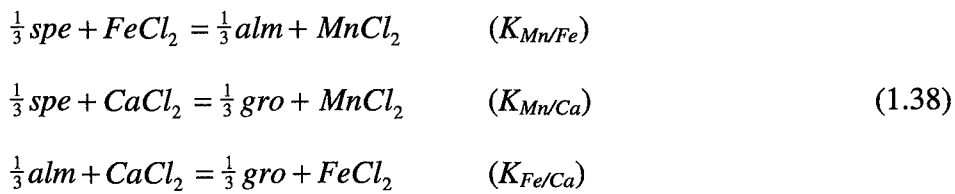
$$C_i^f = F_i(x_1, \dots, x_N)$$

La relation précédente est appelée isotherme.

I.4.3- Modèles d'isothermes utilisant les équilibres d'échange

a.- Echange fluide-grenat

On a l'équilibre d'échange ([51]) :



Ces réactions chimiques ont respectivement pour constantes d'équilibre :

$$K_{Mn/Fe} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot (a_{Fe}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot (a_{Mn}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}}{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.39)$$

$$K_{Mn/Ca} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot (a_{Ca}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot (a_{Mn}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.40)$$

$$K_{Fe/Ca} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot (a_{Ca}^{gt})^{\frac{1}{3}}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot (a_{Fe}^{gt})^{\frac{1}{3}}} = \frac{a_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{a_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} \quad (1.41)$$

Ces constantes d'équilibres ont été mesurées expérimentalement ; l'expression des valeurs mesurées 'effectives' fait intervenir des rapports de concentrations des chlorures en solution donnés par l'expérimentation ([51], [52], [54]). On peut écrire alors que:

$$K_{Mn/Fe}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}}{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.42)$$

$$K_{Mn/Ca}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{C_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.43)$$

$$K_{Fe/Ca}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}}{C_{CaCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} \quad (1.44)$$

Ces constantes d'équilibres sont liées par :

$$K_{Mn/Fe}^* K_{Fe/Ca}^* = K_{Mn/Ca}^* \quad (1.54)$$

La concentration totale en phase fluide d'une espèce chimique i est:

$$C_{Ca}^{fl} = C_{Ca^{2+}}^{fl} + C_{CaCl^+}^{fl} + C_{CaCl_2}^{fl} \equiv C_{CaCl_2}^{fl} \quad (1.45)$$

D'après (1.43) et (1.44), on a :

$$\frac{C_{Ca}^{fl}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt}} = \frac{C_{Fe}^{fl}}{K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt}} = \frac{C_{Mn}^{fl}}{K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} = \frac{C_{Ca}^{fl} + C_{Fe}^{fl} + C_{Mn}^{fl}}{x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.46)$$

L'équation (1.46) est aussi égale à :

$$= \frac{V_{gro}^0 C_{Ca}^{fl} + V_{alm}^0 C_{Fe}^{fl} + V_{spe}^0 C_{Mn}^{fl}}{V_{gro}^0 x_{Ca}^{gt} \gamma_{Ca}^{gt} + V_{alm}^0 K_{Fe/Ca}^* x_{Fe}^{gt} \gamma_{Fe}^{gt} + V_{spe}^0 K_{Mn/Ca}^* x_{Mn}^{gt} \gamma_{Mn}^{gt}} \quad (1.47)$$

Pour simplifier l'écriture de l'isotherme, utilisons les notations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 = Ca(\equiv gro) \\ 2 = Fe(\equiv alm) \\ 3 = Mn(\equiv spe) \end{array} \right. , \left\{ \begin{array}{l} K_1 = K_{Ca/Ca}^* = 1 \\ K_2 = K_{Fe/Ca}^* \\ K_3 = K_{Mn/Ca}^* \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_1 = V_{gro}^0 \\ V_2 = V_{alm}^0 \\ V_3 = V_{spe}^0 \end{array} \right. \quad (1.48)$$

on obtient alors d'après (1.46) :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_i^{fl} \equiv \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \end{array} \right. \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.49)$$

ou encore grâce à (1.47) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 K_i x_i^{gt} \gamma_i^{gt}} \end{array} \right. \quad i = Ca, Fe, Mg \quad (1.49b)$$

b.- Étude de l'équilibre solution -pyroxène

En suivant la même démarche que celle suivie pour les grenats, on peut écrire les équilibres d'échanges suivants:



et comme pour les grenats, on peut identifier ces rapports d'activités en phase fluide à des rapports de concentrations donnés par les expériences . A l'équilibre, on a les égalités suivantes :

$$K_{Fe/Mg}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mg}^{prx} \gamma_{Mg}^{prx}}{C_{MgCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{prx} \gamma_{Fe}^{prx}} \quad (1.51)$$

$$K_{Mn/Mg}^* = \frac{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Mg}^{prx} \gamma_{Mg}^{prx}}{C_{MgCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{prx} \gamma_{Mn}^{prx}} \quad (1.52)$$

$$K_{Fe/Mn}^* = \frac{C_{FeCl_2}^{fl} \cdot x_{Mn}^{prx} \gamma_{Mn}^{prx}}{C_{MnCl_2}^{fl} \cdot x_{Fe}^{prx} \gamma_{Fe}^{prx}} \quad (1.53)$$

Ces constantes d'équilibres sont liées par :

$$K_{Fe/Mn}^* K_{Mn/Mg}^* = K_{Fe/Mg}^* \quad (1.54)$$

En utilisant les notations suivantes :

$$\begin{cases} 1 = Mg(\equiv dio) \\ 2 = Fe(\equiv hed) \\ 3 = Mn(\equiv joh) \end{cases}, \begin{cases} K_1 = K_{Mg/Mg}^* := 1 \\ K_2 = K_{Fe/Mg}^* \\ K_3 = K_{Mn/Mg}^* \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} V_1 = V_{dio}^0 \\ V_2 = V_{hed}^0 \\ V_3 = V_{joh}^0 \end{cases} \quad (1.55)$$

on obtient :

$$\left\{ X_i^{fl} \equiv \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \right. \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.56)$$

ou bien

$$\left\{ \frac{C_i^{fl}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 C_i^{fl}} = \frac{K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}}{\sum_{i=1,2,3} V_i^0 K_i x_i^{prx} \gamma_i^{prx}} \right. \quad i = Mg, Fe, Mn \quad (1.56b)$$

Remarque

Quand l'équilibre est atteint entre ces deux phases, les isothermes obtenues sont fonction des activités ou des concentrations des espèces chimiques en phase fluide, des paramètres et des fractions molaires des constituants de la phase solide et des constantes d'équilibre de toutes les réactions chimiques. Elles permettent de réduire le nombre d'inconnues du système et font alors la synthèse de tout ce qui concerne l'équilibre chimique.

I.4.4- Constantes d'équilibres

A une échelle d'observation macroscopique, on a :

- le bilan final des réactions chimiques dans le cas des équilibres de dissociation s'écrit comme celui des équilibres d'échange. Pour les grenats par exemple, on peut affecter aux réactions chimiques (issue du bilan total) respectivement les constantes d'équilibre suivantes :

$$K_{Mn/Fe} = K_{Mn}/K_{Fe}, K_{Mn/Ca} = K_{Mn}/K_{Ca} \quad \text{et} \quad K_{Fe/Ca} = K_{Fe}/K_{Ca} \quad (1.63)$$

où les constantes K_{Mn} , K_{Fe} , et K_{Ca} ont été définies dans la section I.4.1.

- l'équilibre d'échange que nous étudions est similaire à celui de la chimisorption. Nous montrons aussi (cf. § I.4.5) que les isothermes obtenues dans cadre plus général peuvent se mettre sous la forme de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ■

Rapport des constantes d'équilibre pour les grenats :

La constante d'équilibre d'échange entre la spessartine et l'almandin a pour valeur:

$$K_{Mn/Fe} \cong 0.61 \quad (\text{Ilton and Eugster, [22]}) \quad (1.57)$$

De même le rapport $K_{Ca/Mn} \approx 1.21$ (Gavrieli & al., [51]) (1.58)

Donc le troisième rapport qui nous intéresse est :

$$K_{Ca/Fe} = K_{Ca/Mn} \cdot K_{Mn/Fe} \cong 1.21 \times 0.61 \cong 0.74 \quad (1.59)$$

$$K_{Mn} < K_{Ca} < K_{Fe}$$

Rapport des constantes d'équilibre pour les pyroxènes :

On procède de la même façon que pour les grenats. On obtient :

$$K_{Mn/Fe} = 2.4-5.5 \quad (\text{Ilton \& Eugster, [22]}) \quad (1.60)$$

$$K_{Fe/Mg} = 300 \quad (\text{Pascal, [55]}) \quad (1.61)$$

Donc : $K_{Mn/Mg} = K_{Mn/Fe} K_{Fe/Mg} = 700-1500$ (1.62)

$$K_{Mg} < K_{Fe} < K_{Mn}$$

Remarque

- Pour les grenats et les pyroxènes, ces rapports peuvent dépendre de la composition des solutions aqueuses en particulier des teneurs en fer et de la salinité ([55]) et donc les ordres de grandeur présentés peuvent varier suivant les conditons de température et de pression et ont au moins une valeur d'exemple ■

I.4.5- Généralisation de I.4.3

Considérons un système de volume V , constitué d'une phase solide de volume V^s et d'une phase fluide de volume V^f et ϕ la porosité du milieu. Soient M le nombre de constituants de la phase solide et n le nombre de sites par formule structurale où l'échange s'effectue (par exemple $n = 1$ pour le pyroxène et $n = 3$ pour les grenats). Dans ce qui suit, désignons par 'espèce chimique' une espèce chimique susceptible de se substituer. Si chaque constituant contient une seule espèce chimique, alors le nombre total de ces derniers est M .

On s'intéresse à l'équilibre de dissociation d'un constituant de la solution solide contenant une seule espèce chimique et produisant (en partie) cette même espèce en phase aqueuse. Pour faciliter la notation, désignons par i ($= 1, 2, \dots, M$) l'indice commun à un constituant de la phase solide ainsi qu'à l'espèce chimique (susceptible de se substituer) qu'il contient et à cette même espèce en phase fluide. Pour pouvoir distinguer un constituant de l'espèce chimique qu'il contient (ils ont le même indice), on ajoutera, si c'est nécessaire, l'indice 'c' au premier.

Notations

Dans ce qui suit, désignons par :

- n_i^s et x_i^s le nombre de moles et la fraction molaire en phase solide du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique par rapport aux autres espèces chimiques susceptibles de se substituer;
- n_i^{cs} et x_i^{cs} le nombre de moles et la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ constituant de la phase solide;
- γ_i l'activité du $i^{\text{ème}}$ constituant de la phase solide (contenant la $i^{\text{ème}}$ espèce chimique);
- C_i^s concentration en phase solide du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique;
- C_i^f concentration de la $i^{\text{ème}}$ espèce en phase aqueuse;
- \bar{K}_{i/i_0} constante d'équilibre d'échange entre les constituants i (réactif) et i_0 (produit) de la phase solide. La réaction d'échange est écrite de telle sorte que les coefficients stoechiométriques des deux constituants i et i_0 est $1/n$. On pose : $\bar{K}_{i_0/i_0} = 1$;
- V_i^0 le volume molaire du constituant contenant l'espèce chimique i ;
- \bar{V}_0 le volume molaire moyen de la solution solide;

Le volume de la phase fluide et solide sont donnés par :

$$V^f = \phi V \text{ et } V^s = \sum_i V_i^0 n_i^{cs} = (1 - \phi)V \quad (1.64)$$

$$\text{Or } n_i^{cs} = \frac{n_i^s}{n} \text{ et par suite } \sum_i V_i^0 \frac{C_i^s}{n} = \frac{V^s}{(1 - \phi)V} = 1 \quad (1.65)$$

a.- Expression de C_i^s en fonction des x_i^s

Avec les notations précédentes, on obtient :

$$x_i^s = x_i^{cs} \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, M \quad (1.66)$$

La concentration du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique s'exprime en fonction des fractions molaires par :

$$C_i^s = \frac{n \cdot x_i^s}{\sum_{i=1, \dots, M} x_i^s \bar{V}_i^0} \equiv C_i^s(x_1^s, \dots, x_M^s) \quad (1.67)$$

Si le volume d'excès est très faible et les volumes molaires des constituants de la solution solide sont proches alors :

$$\sum_{i=1, \dots, M} C_i^s = \frac{n \cdot}{\sum_{i=1, \dots, M} x_i^s \bar{V}_i^0} \equiv \frac{n}{V_0} \equiv \frac{1}{B} \quad (1.68)$$

et par suite la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ espèce chimique est approchée par :

$$x_i^s \equiv B \cdot C_i^s \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, M \quad (1.69)$$

Remarque

Les égalités (1.59), (1.60) et (1.62) ainsi que les isothermes exprimées ci-après nous permettent de diminuer le nombre d'inconnues du système et d'exprimer (au chapitre II) les équations de conservation de matière en fonction des x_i^s ($\equiv x_i$)

b.- Expression complète de l'isotherme

$$\text{On pose : } f_i(x_1, \dots, x_M) = \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i. \quad (1.70)$$

La fonction isotherme peut s'exprimer sous deux formes différentes. La première forme est :

$$\frac{C_i^f}{\sum_{i=1, \dots, M} C_i^f} = \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i}{\sum_{i=1, \dots, M} \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i} \equiv F_i(x_1, \dots, x_M) \quad i = 1, 2, \dots, M$$

ou encore :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} C_i^f \cdot F_i(x_1, \dots, x_M) = \sum_{i=1..M} C_i^f \frac{f_i(x_1, \dots, x_M)}{\sum_{i=1..M} f_i(x_1, \dots, x_M)} \quad (1.71)$$

- La deuxième forme utilise les volumes molaires de la solution solide. Elle s'écrit :

$$\frac{C_i^f}{\sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f} = \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i}{\sum_{i=1..M} V_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i \gamma_i} \equiv F_i^V(x_1, \dots, x_M) \quad i = 1, 2, \dots, M$$

ou encore :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f \cdot F_i^V(x_1, \dots, x_M) = \sum_{i=1..M} V_i^0 C_i^f \frac{f_i(x_1, \dots, x_M)}{\sum_{i=1..M} V_i^0 f_i(x_1, \dots, x_M)} \quad (1.72)$$

Remarque

- On a $C_i^f = 0 \Leftrightarrow X_i^f = 0 \Leftrightarrow x_i = 0$.

Cela veut dire que si une espèce chimique est présente dans une phase alors elle l'est dans l'autre phase puisque l'équilibre local est instantané et atteint en chaque point du domaine ■

i) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès pour un solution binaire

On a $M = 2$. D'après (1.7), l'expression du coefficient d'activité du constituant i pour une solution solide binaire s'écrit :

$$\gamma_i = e^{\frac{w_{ij}}{nRT}(1-x_i)^2}$$

Dans ce cas, la fonction isotherme a pour expression ($i = 1, 2$ et $i \neq j$):

$$C_i^f = \sum_{i=1,2} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}}{\sum_{i=1,2} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}} = \sum_{i=1,2} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}}{\sum_{i=1,2} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a_{ij}(1-x_i)}} \quad (1.73)$$

où : $a_{ij} = \frac{w_{ij}}{nRT}$

ii) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès exprimée dans le cas général pour un modèle d'interaction par paire

D'après (1.12) on a :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT}(-G_{ex} + \sum_{j \neq i} w_{ij} x_j)} \quad i = 1, 2, \dots, M$$

Donc la fonction isotherme s'écrit ($i = 1, 2, \dots, M$) :

$$C_i^f = \sum_{i=1..M} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}}{\sum_{i=1..M} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}} = \sum_{i=1..M} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}}{\sum_{i=1..M} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{\sum_{j \neq i} a_{ij} x_j}} \quad (1.74)$$

$$\text{où : } a_{ij} = \frac{w_{ij}}{nRT}$$

Pour une solution binaire ($M = 2$), on retrouve la fonction isotherme (1.73)

iii) Isotherme calculée à partir de l'énergie d'excès d'une solution solide ternaire donnée par Grover

Pour une mole totale de solution, les coefficients d'activité, déduits de l'énergie libre d'excès donnée par Grover, s'écrivent :

$$\gamma_i = e^{\frac{1}{nRT}(-2G_{ex} + w_{123} \prod_{j \neq i} x_j)} \quad i = 1, 2, 3$$

La fonction isotherme s'écrit alors ($i = 1, 2, 3$) :

$$C_i^f = \sum_{i=1..3} C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}}{\sum_{i=1..3} \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}} = \sum_{i=1..3} \bar{V}_i^0 C_i^f \frac{\bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}}{\sum_{i=1..3} \bar{V}_i^0 \bar{K}_{i/i_0} x_i e^{a \prod_{j \neq i} x_j}} \quad (1.75)$$

$$\text{où : } a = a_{123} = \frac{w_{123}}{nRT}$$

Remarque

Puisque toutes les fonctions isothermes s'écrivent sous forme d'un rapport, les termes de degré l dans l'expression des coefficients d'activité se simplifient pour un modèle d'interaction par l -uplets ($l > 1$). Par exemple, pour un modèle d'interaction par paire, les termes de degré 2 se simplifient (voir (1.73) et (1.74)).

c.- Mise sous la forme d'une isotherme de Langmuir

Ce type d'isothermes peut s'écrire sous une forme 'généralisée' de l'isotherme de Langmuir. En effet, si on ordonne les K_{i/i_0} dans le sens croissant suivant l'indice i alors la fonction isotherme a pour expression :

$$X_i^f = N_i \frac{\alpha_i x_i}{1 - \sum_{i=M-1} \alpha_i x_i} \quad i = 1, \dots, M-1 \quad (1.76)$$

$$\text{où : } \alpha_i = 1 - \frac{K_{i/i_0} \gamma_i}{K_{M/i_0} \gamma_M} \text{ et } N_i = \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} = \frac{K_{i/i_0} \gamma_i}{K_{M/i_0} \gamma_M - K_{i/i_0} \gamma_i} \quad (1.77)$$

Quand la température T devient assez grande, le paramètre α_{ijk} devient négligeable et par suite dans les isothermes précédentes, tous les termes en exponentielle (qui sont les coefficients d'activité des constituants de la phase solide) tendent vers 1. C'est donc comme si on avait assimilé la phase solide à une solution idéale ($G_{ex} = 0$). L'étude du problème associé à cette isotherme va nous permettre de comparer les deux modèles de solution solide : idéale et strictement régulière. A hautes températures, l'isotherme limite exprimée sous la forme d'un isotherme de Langmuir s'écrit alors :

$$X_i^f = N_i \frac{\alpha_i x_i}{1 - \sum_{i=M-1} \alpha_i x_i} \quad i = 1, 2, \dots, M-1 \quad (1.78)$$

$$\text{où : } \alpha_i = 1 - \frac{K_{i/i_0}}{K_{M/i_0}} \text{ et } N_i = \frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} = \frac{K_{i/i_0}}{K_{M/i_0} - K_{i/i_0}} \quad (1.79)$$

Le problème associé à cette isotherme limite sera étudié au chapitre V et dans un cas particulier au chapitre IV.

A haute température, l'expression de l'isotherme est identique à celle de Langmuir. On peut alors faire une analogie au moins mathématique entre le phénomène d'échange simulé par la loi d'action de masse et celui de la Chimisorption : les vitesses d'échanges (par réaction chimique) entre la phase fluide et la phase solide sont très rapides à haute températures. A une échelle d'observation macroscopique, on peut donc dire qu'une espèce chimique occupant un site de la solution solide a été substituée par une autre ■