

Les techniques de mesure de cinétiques de précipitation en réacteur continu parfaitement agité sont bien connues et décrites par de nombreux auteurs. Leur mise en œuvre est difficile et coûteuse. Dans notre cas, comme la précipitation se fait dans un réacteur fermé et parfaitement agité, il est possible de faire des mesures simples de suivi des différentes espèces chimiques.

Le but de cette étude est de réaliser une série d'expériences pour mesurer in-situ et en continu les concentrations en ions : la production et la disparition des ions sulfure libérés par la décomposition thermique de la thioacetamide, la consommation des ions zinc et l'évolution de la sursaturation relative au produit précipité ZnS.

Comportement dynamique de la précipitation homogène de ZnS

– Evolution des concentrations et de la sursaturation

L'exploitation des mesures de conductivité nécessite la prise en compte de la température (variable et élevée). Pour ce faire, nous avons choisi de ne pas utiliser directement les équations habituelles (voir chapitre bibliographique : aspect cinétique) pour calculer les concentrations ioniques, mais d'utiliser la méthodologie expérimentale suivante ; pour un même profil de température, la conductivité sera enregistrée pour différentes configurations allant du plus simple « HNO_3 seul » au plus complexe « $\text{TAA} + \text{ZnSO}_4 + \text{HNO}_3$ ». Ceci explique l'organisation de ce chapitre expérimental.

Il faut garder en mémoire que les constantes d'équilibre (produit ionique, constantes d'acidité) dépendent de la température. Par souci de clarté, les courbes de pH seront présentées sous la forme de la valeur brute du potentiel ΔE d'électrode ou encore la force électromotrice (dont est issue la valeur du pH par l'équation de Nernst).

Les concentrations initiales des entités chimiques dans ces différentes expériences seront toujours celles du système complet « $\text{TAA} + \text{ZnSO}_4 + \text{HNO}_3$ ».

On dispose des mesures :

- **Dans le réacteur R1** : de la température, de la conductivité, du pH et de la turbidité,
- **Dans le réacteur R2** : de la température, de la conductivité, du pH et de la concentration en ion sulfure par l'électrode spécifique.

2.1 Expériences préliminaires (réacteur R1)

2.1.1 HNO₃ seul

La mesure du pH, étant réalisée sur une large gamme de température, nécessite de revenir sur le fonctionnement d'une électrode de pH. La choisir pour une meilleure application, l'étalonner et la maintenir dans les conditions optimales passent par la compréhension du fonctionnement du système de l'électrode de pH.

2.1.1.1 Etude de la force électromotrice

En utilisant les équations 2.3 et 2.1 (voir page 45), nous écrivons la force électromotrice par la formule suivante :

$$\Delta E = \underbrace{\left[\frac{2,3RT}{F} \log(\gamma_{H^+} \cdot \frac{a_{Cl^-}}{2a_{H^+}}) - E_{Ag/AgCl/Cl^-}^0 \right]}_{E^0(T) : \text{potentiel standard}} + \frac{2,3RT}{F} \log(C) \quad (2.1)$$

γ_{H^+} est le coefficient d'activité correspondant aux ions H_3O^+ en solution.

On pose : $k = \frac{2,3RT}{F}$ et $C=[H^+]$. L'équation 2.1 s'écrit en fonction de la température, car le terme entre crochets dépend très peu de C dans notre cas :

$$\Delta E(T) = E^0(T) + k \log(C) \quad (2.2)$$

Expérimentalement, on mesure aux bornes de l'électrode combinée une différence de potentiel $\Delta E = (E - E_{\text{réf}}) > 0$. Elle obéit à la relation :

$$\Delta E = a + b \log(C) \quad (2.3)$$

Dans le cas où l'électrode est parfaite, le coefficient « b » obéit à l'équation de Nernst et est égal à k .

a/ Réalisation expérimentale

On dispose d'une solution d'acide nitrique à 14,55 mol/l et d'un pH-mètre. Par des dilutions successives et précises, on mesure la différence de potentiel d'une solution de concentration connue en ion H_3O^+ . Ensuite, la solution est transférée dans un réacteur où la température de la solution et la vitesse d'agitation sont maintenues constantes respectivement à 80 °C et à 700 trs/min. Ainsi nous obtenons les résultats suivants : tableau 2.1.

$[HNO_3] / T$	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,3162 M	0,3478	0,3697	0,3932	0,4102
0,1000 M	0,3245	0,3434	0,3650	0,3808
0,0316 M	0,2978	0,3166	0,3362	0,3508
0,0032 M	0,2427	0,2569	0,2708	0,2841

TAB. 2.1 – Différence de potentiel (Volt) en fonction de la concentration et de la température.

Pour chaque température, on trace la courbe $\Delta E = f(-\log(C))$ (fig. 2.1). Cette courbe possède une partie linéaire qui servira à étalonner le voltmètre en pH-mètre, c'est à dire à mesurer les paramètres a et b de l'équation 2.3. Nous nommons (par abus de langage) pH la grandeur $-\log(C)$, où C est le nombre de mole initial d'acide fort (acide nitrique) ajouté divisé par le volume total de solution aqueuse.

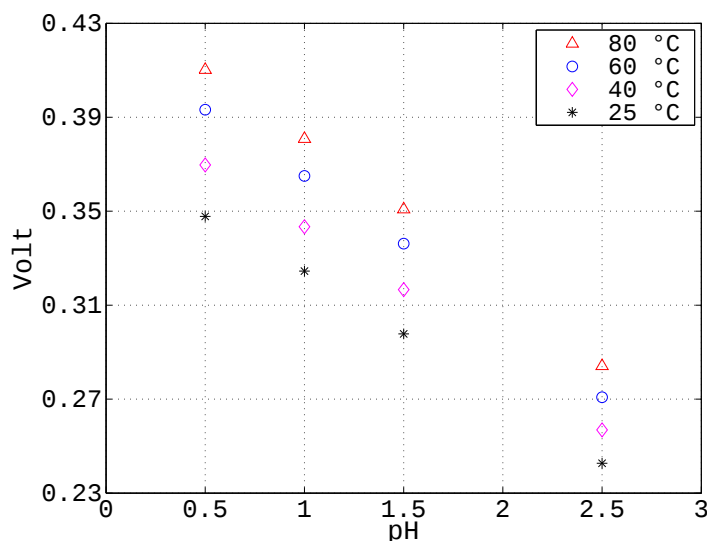


FIG. 2.1 – La force électromotrice en fonction du $-\log(C)$.

b/ Vérification de l'électrode

La vérification de l'équation de Nernst pour une électrode repose sur la comparaison entre $k(T)$ et $b(T)$. Il s'agit de calculer l'écart $\%Td=100(\frac{k-b}{k})$, les valeurs calculées pour chaque température sont énumérées dans le tableau ci-dessous (tab. 2.2). Les pentes obtenues possèdent 9% d'écart par rapport à l'idéalité. Les résultats expérimentaux obtenus par cette électrode en tiendront compte.

T (°C)	b	k	%Td
25	0,053	0,059	10,3
40	0,057	0,062	08,2
60	0,061	0,066	07,7
80	0,063	0,070	10,0

TAB. 2.2 – Ecart entre les coefficients directeurs k et b .

c/ Effet de la température sur la force électromotrice

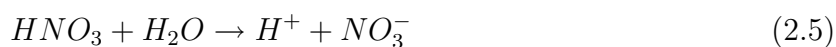
La température influence la mesure de la force électromotrice (f.e.m) par ses effets tant sur l'électrode que sur la solution à analyser. Côté électrode, ce sont les potentiels internes à l'électrode qui sont concernés. Pour la solution, ce sont les équilibres chimiques qui sont modifiés dus aux variations des constantes de dissociation ; notamment celles de l'eau [Arigon-2005a] [Kohlmann-2003]. Les isothermes de la figure 2.1 passent par le point ($-\log(C)=7,0$; $\Delta E=0$ mV) de l'électrode. Finalement, la relation entre la force électromotrice et la température est :

$$\Delta E_{C,T} = \alpha + \beta T + \frac{2,3RT}{F} \log(C) \quad (2.4)$$

Où $a(T)$ est une fonction linéaire de la température ; $a(T) = \alpha + \beta T$ avec $\alpha = -0,0119$ et $\beta = 0,0013$.

2.1.1.2 Etude de la conductivité

Le caractère conducteur d'une solution d'acide nitrique est dû aux ions produits par la réaction de l'acide nitrique avec l'eau :



La conductivité de la solution d'acide nitrique σ_{an} s'exprime par :

$$\sigma_{an} = \lambda_{H^+} \cdot [H^+] + \lambda_{NO_3^-} \cdot [NO_3^-] \quad (2.6)$$

On considère que la réaction est totale ($C \leq 0,4M$) [Guenais-2000], la concentration en ions hydronium est égale à la concentration en ions nitrate, l'équation 2.6 devient :

$$\sigma_{an} = \Lambda_{(H^+, NO_3^-)} \cdot [HNO_3] \quad (2.7)$$

Pour pouvoir comparer les mesures obtenues à différentes températures, les conductivités sont ramenées à une température de référence de 25 °C et sont corrigées en utilisant un coefficient de température θ défini par [Notice-XE100] :

$$\theta = 100 \frac{\sigma_T - \sigma_{25}}{(T - 25)\sigma_{25}} \quad \text{en } \%/^{\circ}\text{C} \quad (2.8)$$

Généralement, l'eau ultrapure a un coefficient de température de 5,2 %/°C tandis que celui des sels ioniques est autour de 2 %/°C. Les acides, les bases et les solutions salines concentrées sont à un niveau plus bas, environ 1,5 %/°C.

La figure 2.2 montre que la conductivité d'une solution d'acide nitrique est sensible à la température. θ est en moyenne égal à 1,3 %/°C pour des valeurs élevées en température et en concentration.

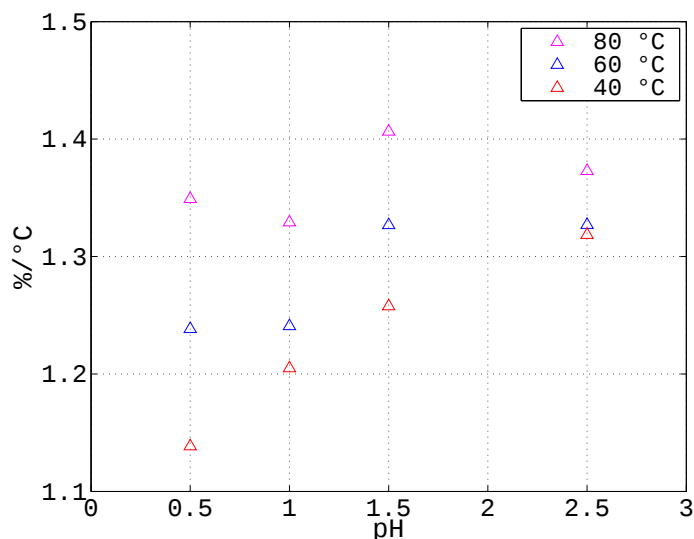


FIG. 2.2 – Coefficient de température en fonction du pH.

a/La conductivité molaire à dilution infinie

La conductivité molaire est tracée en fonction de la racine carrée de $[H^+]$ pour chaque valeur de T . Etant donné que la solution de HNO_3 est un électrolyte fort, la variation de $\Lambda_{(H^+,NO_3^-)}$ en fonction de $\sqrt{C}$ est linéaire jusqu'à des concentration de l'ordre de 0,1 M.

A dilution infinie, la conductivité molaire tend vers une valeur limite, $\Lambda_{(H^+,NO_3^-)}^0$, qui peut être déterminée par extrapolation de la courbe expérimentale à une concentration nulle (fig. 2.3).

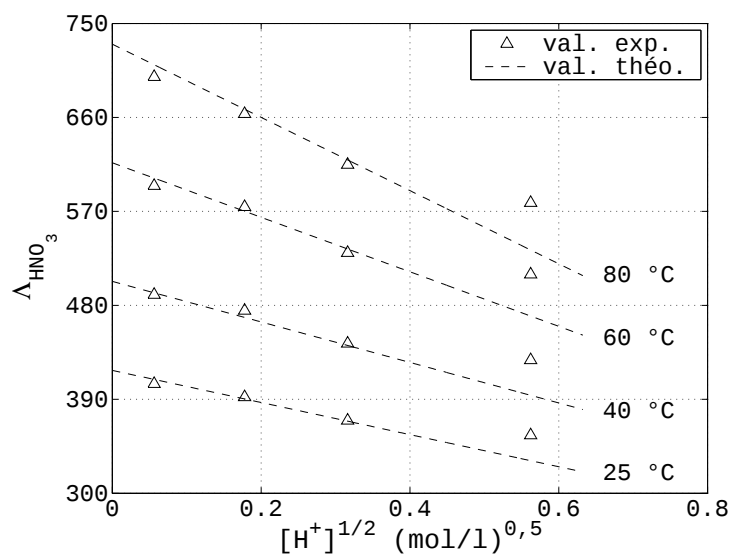


FIG. 2.3 – Conductivité molaire ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la racine carrée de $[H^+]$.

Le tableau 2.3 récapitule les valeurs de la conductivité molaire à dilution infinie obtenues par la littérature et les expériences en fonction de la température [Stokes-1959]. Ainsi, les résultats obtenus valident notre procédure expérimentale.

T (°C)	Λ^0 (théorique)	Λ^0 (expérimentale)
25	417,7	406,9
40	502,9	486,1
60	616,5	589,5
80	730,2	709,8

TAB. 2.3 – Conductivité molaire à dilution infinie ($S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction de la température.

b/La conductivité molaire en fonction de la température

Pour vérifier ces résultats expérimentaux, nous faisons appel à l'équation d'Onsager afin de calculer la conductivité molaire de l'acide nitrique en fonction de la température et de la concentration (Annexe D). Une bonne approximation a été obtenue en comparant nos résultats expérimentaux à ceux du modèle (fig. 2.4).

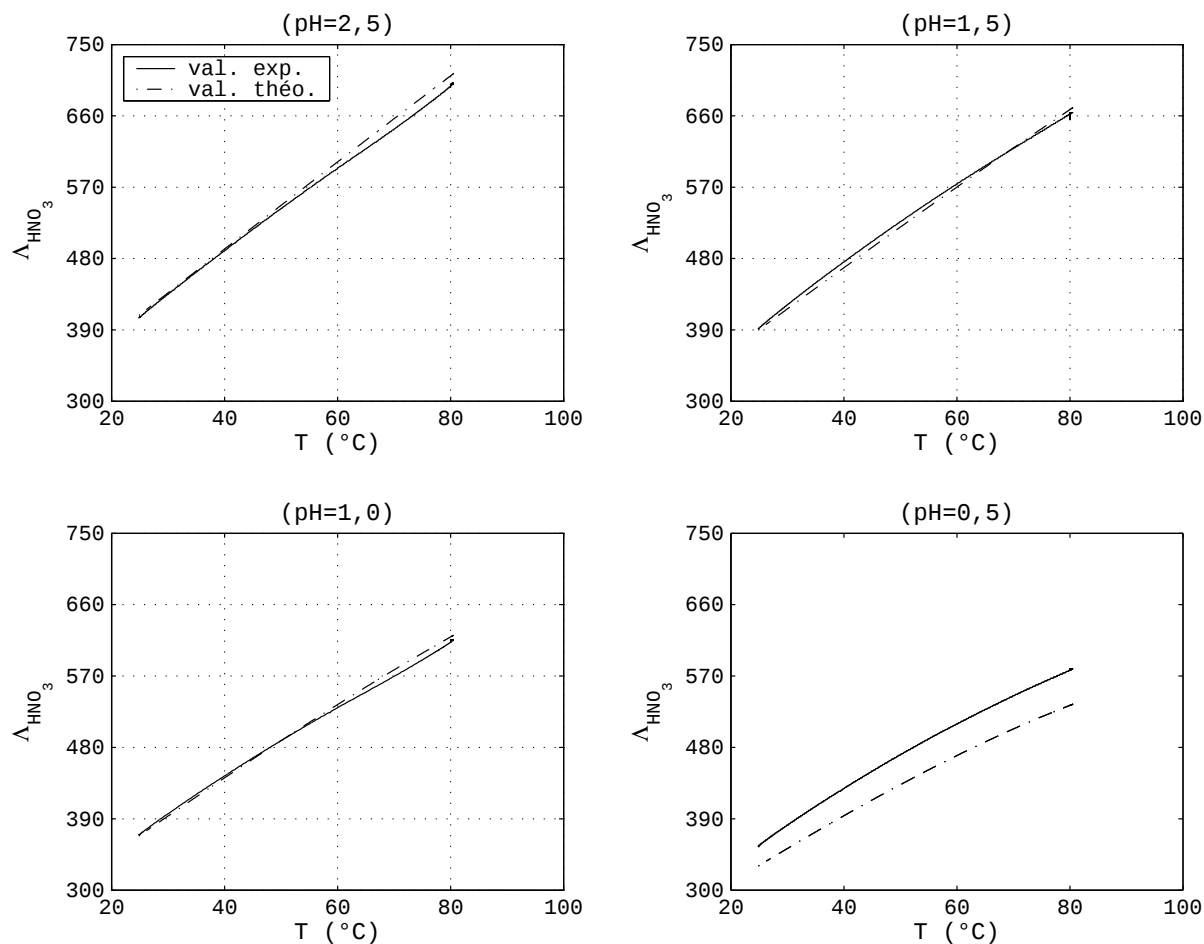


FIG. 2.4 – Conductivité molaire ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) en fonction de la température.

2.1.2 H_2SO_4 seul

En milieu très acide, les ions sulfates provenant du sulfate de zinc participent de façon significative aux équilibres acido-basiques. Nous désirons examiner l'effet de la température sur la dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau, c'est-à-dire la constante d'équilibre K_a du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ en fonction de la température dans la solution de mesure.

Le protocole expérimental consiste à préparer une solution à concentration prédéterminée en H_2SO_4 (0,01 et 0,1 molaire), l'injecter dans le réacteur puis la porter à $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ en maintenant une vitesse d'agitation constante égale à 700 trs/min. L'acide sulfurique est un acide fort, sa décomposition thermique passe par deux étapes :

La première étape, l'acide sulfurique a une affinité pour l'eau et la réaction qui s'ensuit est caractérisée par un $pK_{a1}=-4,0$ à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ [Charlot-1974], on considère donc sa dissociation totale dans la solution :



La deuxième étape est une réaction type monoacide faible donnée par la réaction suivante, avec un $pK_{a2}=2,0$ à $T=25\text{ }^\circ\text{C}$:



Le traitement quantitatif de ces réactions permet d'identifier les ions engendrés par la dissociation plus au moins complète de HSO_4^- , ces ions étant en équilibre avec les formes non dissociées (éq. 2.11). En outre, le bilan des masses des solutés dissous est conservatif (éq. 2.12). Enfin, la solution reste électriquement neutre (éq. 2.13). C'est donc sur ces conditions que nous allons nous baser pour établir les relations, qui nous permettent de calculer la constante apparente K'_a . Les trois conditions dont il faut tenir compte prennent alors les formes suivantes :

a/ Equilibres

$$K'_a = \frac{K_a}{\gamma_{\text{éq}}} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (2.11)$$

Où $\gamma_{\text{éq}} = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}}$ et K_a est la constante d'équilibre thermodynamique, ou constante vraie.

b/ Bilan des masses

$$C_a = [HSO_4^-]_{\text{total}} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (2.12)$$

c/ Electroneutralité

Puisque on se trouve dans un milieu acide, la valeur de $[OH^-]$ est négligeable par rapport à celle de $[H^+]$.

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \quad (2.13)$$

D'après les expressions 2.12 et 2.13, l'équation 2.11 prend la forme simplifiée :

$$K'_a = \frac{[H^+]([H^+] - C_a)}{2C_a - [H^+]} \quad (2.14)$$

d/ Représentation graphique

Les mesures potentiométriques de $[H^+]$ à partir de la droite d'étalonnage (éq. 2.4) permet de calculer les valeurs de K'_a . Pour comparaison, nous traçons dans la même figure (fig. 2.5a) les deux constantes K_a et K'_a (éq. 2.14 et 2.15) en fonction de la température, sachant que K_a est donnée par la formule suivante [Pascal-1991],

$$\log K_a = -\frac{475,14}{T} + 5,0435 - 0,018222T \quad (T \text{ en } K) \quad (2.15)$$

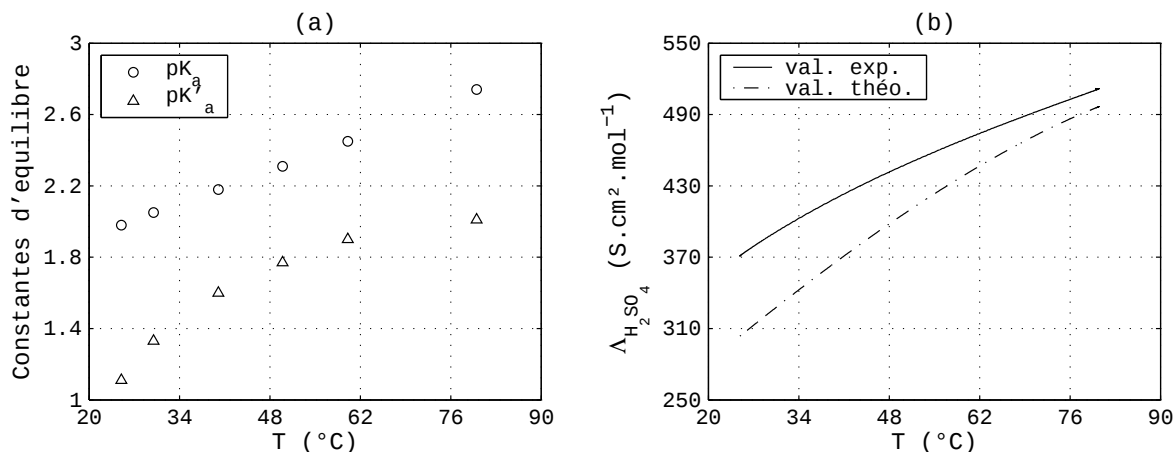


FIG. 2.5 – (a) Constantes d'équilibre, (b) conductivité molaire de HSO_4^- en fonction de la température, $[H_2SO_4]=0,1$ M.

Les courbes de pK_a et pK'_a ont la même tendance, leur écart est justifié en partie par le coefficient d'activité des ions en solution ($\gamma_{\text{éq}}$ varie entre 0,13 et 0,28).

La figure 2.5b tracée à partir de 0,1 M représente la variation de la conductivité molaire de l'acide sulfurique en fonction de la température. Elle est obtenue par nos résultats expérimentaux et en utilisant l'équation d'Onsager (Annexe D). Bien que nous ayons pris en considération la constante d'équilibre dans les calculs, on observe un écart entre ces deux courbes. L'influence du coefficient d'activité est donc confirmée.

2.1.3 $ZnSO_4 + HNO_3$

2.1.3.1 Eude de la force électromotrice

Nous avons étudié un mélange de solutions entre l'acide nitrique et le sulfate de zinc. Cela nous permettra de décrire l'effet de l'équilibre HSO_4^-/SO_4^{2-} sur la force électromotrice.

La concentration en $ZnSO_4$ est toujours la même et égale à 0,025 mol/l, alors que la concentration initiale en H^+ prend des valeurs entre 0,0032 et 0,3162 M en maintenant la température constante (à la valeur choisie 25, 40, 60 et 80 °C) et la vitesse d'agitation à 700 trs/min. La figure 2.6 représente la concentration consommée en H^+ (par les ions SO_4^{2-} en présence de $ZnSO_4$) en fonction de la concentration initiale en H^+ (qui provient de HNO_3) pour différentes températures. La consommation des ions H^+ est exprimée par la formule suivante :

$$[H^+]_c = [H^+]_{initiale} - [H^+]_{finale} \quad (2.16)$$

Ces figures sont obtenues en utilisant les interprétations des plans d'expériences par la méthode de Taguchi (Annexe B). On désigne par les chiffres de 1 à 4, les niveaux que prennent la température (25, 40, 60 et 80 °C) et la concentration (0,0032, 0,0316, 0,1000 et 0,3162 mol/L).

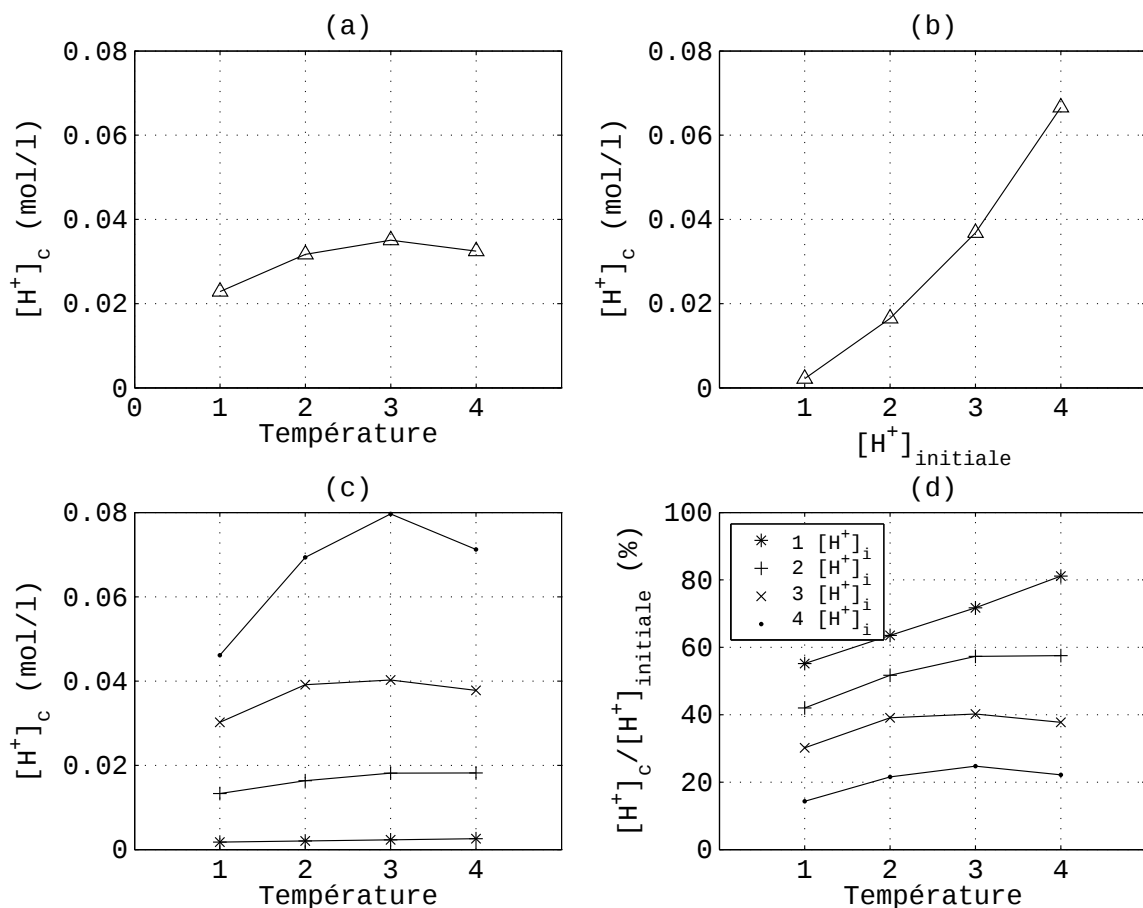


FIG. 2.6 – (a) et (b) Effet moyen de la température et de la concentration sur la formation des ions HSO_4^- , (c) et (d) Effet de l'interaction entre la température et la concentration.

Il est évident que la présence des ions sulfate SO_4^{2-} entraîne la formation des ions HSO_4^- et la consommation de H^+ . L'augmentation de $[H^+]$ initiale présente un effet important sur la formation de HSO_4^- . La figure 2.6d mesure l'importance de la perturbation causée par les ions SO_4^{2-} sur la concentration réelle en H_3O^+ . Plus le pH est élevé, plus grande est cette perturbation. Les courbes de la figure 2.6d sont quasiment parallèles ; il n'y a donc pas d'effet d'interaction entre la température et la concentration sur la formation de HSO_4^- .

2.1.3.2 Etude de la conductivité

De la même manière, on veut étudier l'influence de l'équilibre HSO_4^-/SO_4^{2-} sur la conductivité de la solution. Pour illustrer cette influence, nous représentons sur la même figure 2.7 la conductivité d'une solution d'acide nitrique seul puis mélangée avec le sulfate de zinc en fonction du temps.

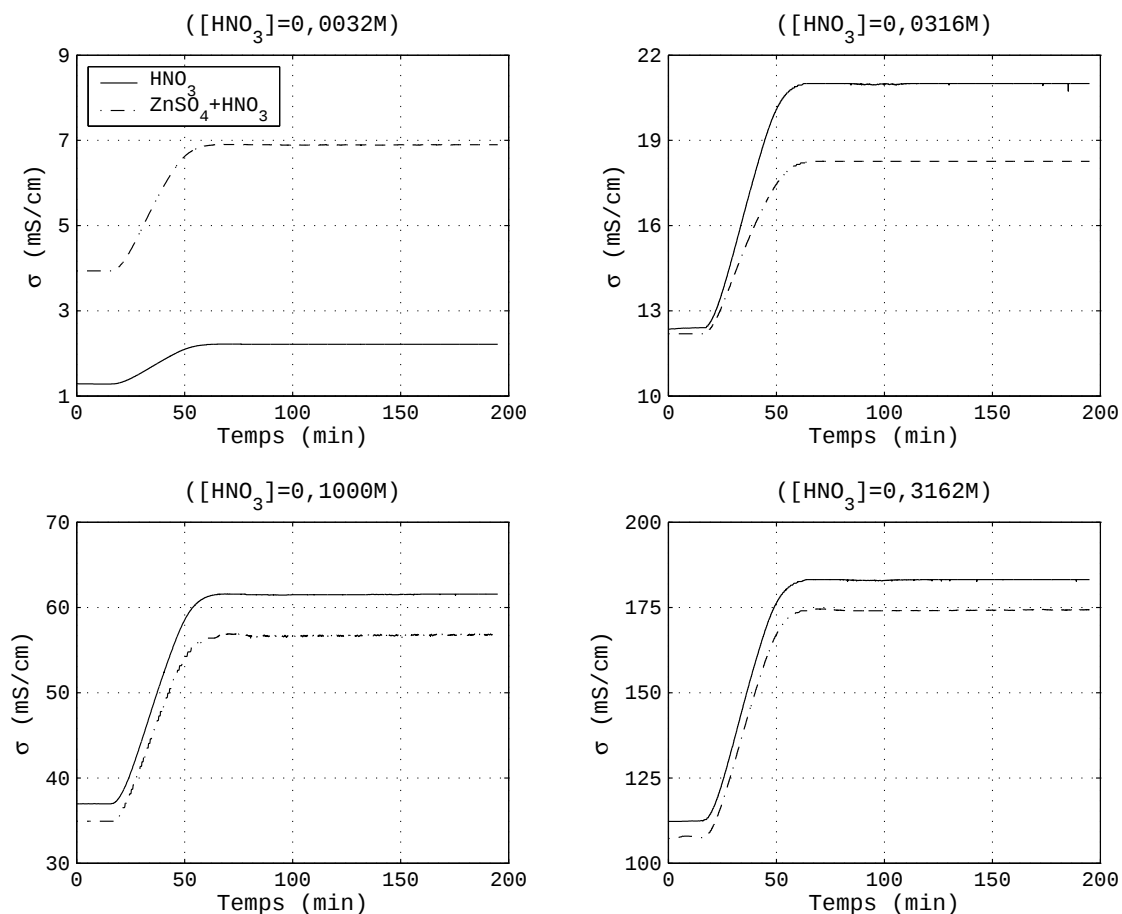


FIG. 2.7 – Conductivité du mélange de solutions d'acide nitrique et de sulfate de zinc en fonction du temps.

Quand la température atteint les 80 °C (vers t=55 min), la conductivité se stabilise en fonction du temps. Un écart apparaît entre les deux courbes quelle que soit la température. La présence de $ZnSO_4$ conduit d'une part à l'apport de Zn^{2+} peu mobile et d'autre part au remplacement des ions H_3O^+ très mobile par HSO_4^- peu mobile. Les courbes de conductivité (fig. 2.7) sont interprétées en considérant ces effets antagonistes.

Nous allons réaliser dans les paragraphes suivants une étude de la décomposition de la *TAA* seule suivie de celle de la décomposition de la *TAA* en présence de $ZnSO_4$. Il faudra garder à l'esprit l'effet perturbant des ions sulfate sur le pH et la conductivité.

2.2 Décomposition de TAA seul (TAA+HNO3)

L'objectif de l'étude préliminaire de la décomposition thermique de la thioacétamide est d'en vérifier la cinétique, et de procéder à une analyse chimique plus complète pour contrôler ce système réactionnel complexe.

2.2.1 Présentation du système réactionnel

2.2.1.1 Dans le réacteur R1

La précipitation homogène du sulfure de zinc procède au travers de la lente décomposition thermique de la thioacétamide (notée par la suite *TAA*). Rappelons que les réactions mises en jeu (catalysées par H_3O^+) dans une solution acide passent par deux étapes :

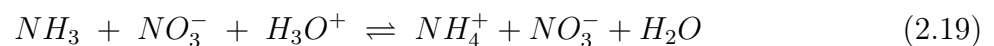
Formation de sulfure d'hydrogène



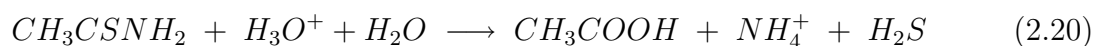
Formation d'ammoniac



En présence d'acide nitrique, l'équilibre suivant s'installe rapidement [Charlot-1971],

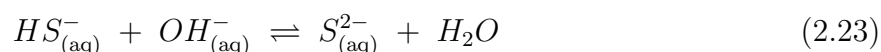
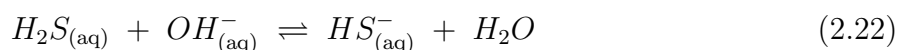


Au total en milieu très acide :

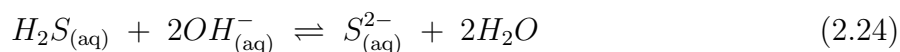


2.2.1.2 Dans le réacteur R2

L'absorption d'une partie du sulfure d'hydrogène dans la solution de $NaOH$ résulte de plusieurs étapes [Carroll-1990] : passage de la molécule de $H_2S_{(g)}$ de la phase gaz à la solution (éq. 2.21), dissociation de $H_2S_{(aq)}$ en ions hydrogénosulfure (éq. 2.22), dissociation de ces derniers en ions sulfure (éq. 2.23). Les réactions sont données ci-dessous :



La réaction globale est :



Les constantes d'équilibre pour ces différentes réactions (tab. 2.4) permettent de sélectionner les espèces chimiques majoritaires en solution dans les réacteurs R1 et R2 (tab. 2.5) :

Symbole	Réaction	pK _a à 25 °C	K(T)
1. K _e	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	14,00 ¹	
2. K _{a1} H ₂ S	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	7,00 ¹	$8,71 \cdot 10^{-4} \exp(-2,26 \cdot 10^4 / RT)$
3. K _{a2} HS ⁻	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	13 - 19* ²	$5,92 \cdot 10^3 \exp(-1,01 \cdot 10^5 / RT)$
4. K _a CH ₃ COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	4,75 ³	
5. K _a HSO ₄ ⁻	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	1,98 ²	
6. K _a NH ₃	$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_4^+$	9,20 ³	
7. K _{sp} ZnS _s	$ZnS_s \rightleftharpoons Zn^{2+} + S^{2-}$	24,70 ¹	$2,30 \cdot 10^{-10} \exp(-7,36 \cdot 10^4 / RT)$

¹Constantes obtenues par Smith et Martell [Smith-1976]

^{2*}Il existe une incertitude sur la valeur exacte de la constante d'acidité [Stumm-1996]

²[Stumm-1996]

³[Gal-1989]

TAB. 2.4 – Constantes d'équilibre.

Réacteur R1				Réacteur R2
1. CH_3CSNH_2	5. H_2S	9. HSO_4^-	13. Zn^{2+}	1. Na^+
2. CH_3CONH_2	6. HS^{-*1}	10. NH_4^+	14. $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	2. OH^-
3. CH_3CSOH	7. S^{2-*1}	11. NO_3^-		3. HS^-
4. CH_3COOH	8. SO_4^{2-}	12. H^+		4. S^{2-}

^{1*}Ces espèces sont minoritaires dans R1 ($\text{pH} < 3$)

TAB. 2.5 – Espèces chimiques.

2.2.2 Présentation brute des résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous réalisons la décomposition thermique de la thioacétamide dans le réacteur R1 à une concentration de 0,1 mol/L, à une température de 80 °C et à une vitesse d'agitation de 700 trs/min. Un faible courant d'azote gazeux (débit : 1 NL/h) permet d'évacuer le sulfure d'hydrogène en excès vers le réacteur auxiliaire R2 où il est absorbé par une solution de soude (concentration : 0,2 M). Nous examinerons dans la suite le contenu des réacteurs R1 et R2.

Pour avoir une approche réelle de ce qui se passe dans le réacteur R1, les résultats sont présentés sous la forme de la valeur brute de la conductivité (fig. 2.8a) et du potentiel ΔE (fig. 2.8b). Ces résultats sont rapportés à leur valeur moyenne ($\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ où n est le nombre de points d'acquisition obtenu ; environ 2100 points).

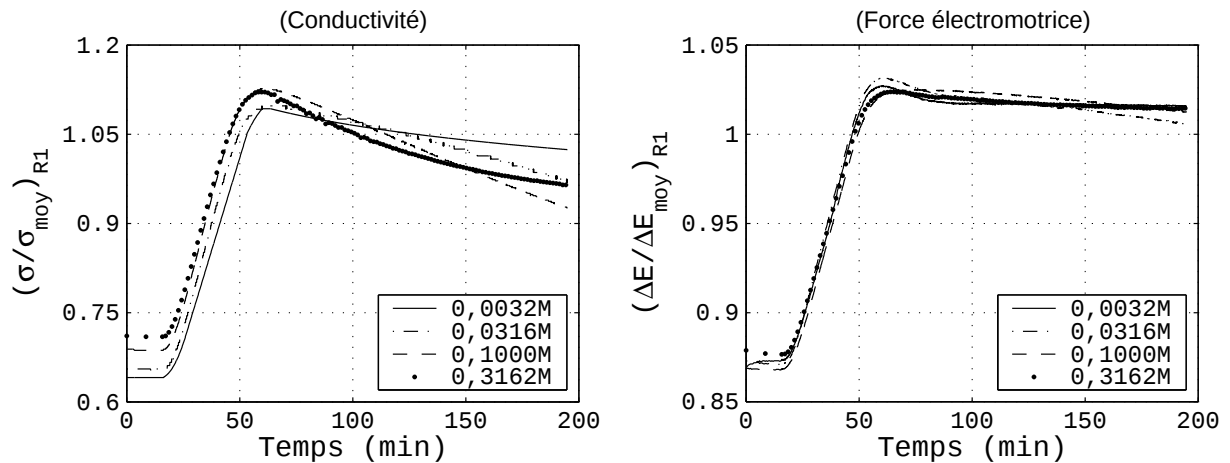


FIG. 2.8 – Conductivité et force électromotrice d'un mélange de solutions entre TAA et HNO_3 en fonction du temps dans le réacteur R1.

Les courbes de la figure 2.8 ont la même tendance en fonction du temps, ce qui signifie que la manière dont la décomposition de la TAA se fait vis-à-vis de la montée en température est indépendante de la concentration initiale en acide nitrique.

Interprétation de la conductivité Si la réaction s'arrêtait à la première étape (éq. 2.17), la conductivité ne varierait pas ; si elle se poursuit jusqu'au bout, on remplacera un ion H_3O^+ très mobile par un ion NH_4^+ moins mobile, ceci conduisant à une baisse de conductivité. Les résultats expérimentaux montrent que c'est bien cela qui se passe. Il est possible que la dernière étape (éq. 2.18) soit plus lente que la première et donc que la production de H_2S soit plus rapide que celle de NH_4^+ ; la variation de conductivité n'est donc qu'une mesure de la borne inférieure de la vitesse de production de H_2S .

Interprétation du potentiel Il faut noter que la concentration en H_3O^+ décroît avec le temps en accord avec la baisse de conductivité. H_2S produit se retrouve dans le réacteur R1 qui est très acide, dans la phase gazeuse au dessus du réacteur R1 et dans le réacteur R2 sous forme de sulfures (S^{2-} et HS^- au pH de la solution de soude).

La mesure de la conductivité dans le réacteur R2 traduit une consommation des ions OH^- et l'apparition d'ions S^{2-} (éq. 2.24), par conséquent la conductivité diminue (fig. 2.9), les ions sulfures étant moins mobiles que les ions hydroxydes.

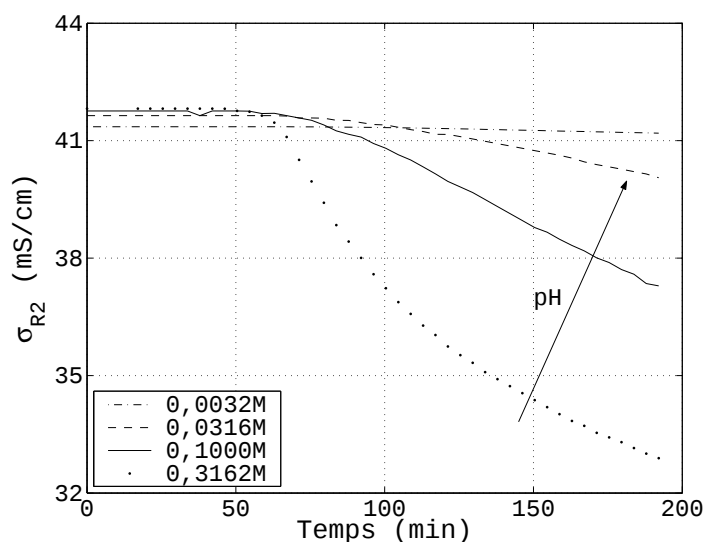


FIG. 2.9 – Conductivité en fonction du temps dans le réacteur R2 ; la concentration indiquée est celle de l'acide nitrique dans le réacteur R1.

2.2.3 Estimation des conductivités équivalentes

Le calcul d'une concentration d'un ion dans une solution aqueuse nécessite la connaissance de la conductivité équivalente (ionique ou molaire). Malgré les difficultés que la méthode conductimétrique rencontre lors de la détermination des conductivités équivalentes, elle reste néanmoins la méthode la plus avantageuse et la plus utilisée par rapport à la méthode pH-métrique ou potentiométrique (électrode spécifique), ces avantages sont illustrés au niveau de la précision, de la fidélité et de la rapidité.

Une estimation correcte des conductivités équivalentes conduit à une bonne information sur les concentrations. Le tableau 2.6 donne les valeurs de conductivités équivalentes limites qui permettent d'évaluer les conductivités équivalentes d'un certain nombre de composés dans le réacteur R1 ou R2 en fonction de la température [Stokes-1959].

Ion	0°	5°	15°	18°	25°	35°	45°	55°	100°
H ⁺	225	250.1	300.6	315	349.8	397.0	441.4	483.1	630
OH ⁻	105	-	165.9	175.8	199.1	233.0	267.2	301.4	450
Na ⁺	26.5	30.3	39.7	42.8	50.1	61.5	73.7	86.8	145
NH ₄ ⁺	40.2	-	-	63.9	73.5	88.7	-	-	180
NO ₃ ⁻	40.0	-	-	62.3	71.46	85.4	-	-	195
SO ₄ ²⁻	41	-	-	68.4	80.0	-	-	-	280

TAB. 2.6 – Conductivité équivalente limite, λ^0 , des ions dans l'eau en fonction de la température exprimée en S.cm².mol⁻¹.

L'estimation de la conductivité molaire d'acide nitrique en fonction de la concentration et la température a été réalisée dans la section « HNO₃ seul ». Dans ce qui suit, nous voulons établir des valeurs de conductivité équivalente de l'électrolyte (NH₄⁺, NO₃⁻) en fonction de la concentration et la température. En l'absence de données sur le nitrate d'ammonium, nous utilisons la relation suivante pour évaluer la conductivité équivalente du nitrate d'ammonium :

$$\Lambda_{NH_4^+NO_3^-}(C, T) = \frac{\lambda_{NO_3^-}^0(T) + \lambda_{NH_4^+}^0(T)}{\lambda_{NO_3^-}^0(T) + \lambda_{H_3O^+}^0(T)} \cdot \Lambda_{HNO_3}(C, T) \quad (2.25)$$

Le tableau 2.7 issu des tables critiques [West-1929] est relatif aux composés utilisés et formés dans le réacteur R2 pour T=25 °C et [NaOH]=0,2 M. Les valeurs données correspondent à une force ionique égale à 0,2 M.

Electrolyte	S.cm ² .mol ⁻¹
NaOH	210,0
NaHS	92,4
Na ₂ S	162,0

TAB. 2.7 – Valeurs de la conductivité molaire équivalente à T=25 °C et I=0,2 M.

2.2.4 Calcul du Soufre total dans le réacteur R2

Dans le réacteur R2 porté à T=25 °C, on dispose de la sonde conductimétrique et de la sonde spécifique pour les ions de sulfure S^{2-} . Nous disposons donc de deux façons pour suivre l'évolution de la concentration en soufre total dans le réacteur R2. On appellera soufre total l'ensemble des espèces ioniques (HS^- , S^{2-}) et moléculaire (H_2S).

2.2.4.1 Première méthode : Conductimétrie

A partir des mesures de la conductivité électrique en fonction du temps (fig. 2.9), on calcule la quantité de H_2S absorbée S_T (concentration en soufre total dans la solution) par la solution de soude (0,2 M). Le bilan de matière s'écrit ($[H_2S] \approx 0$ à pH = 13,5) :

$$[S_T] = [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.26)$$

En négligeant la présence de H^+ , l'équation d'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$[OH^-]_{t_0} = [Na^+] = [OH^-]_t + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (2.27)$$

La constante d'équilibre relative à HS^- est donnée par :

$$K_{a2} = \frac{a_{S^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HS^-}} \cong \gamma_{\text{éq}} \cdot \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]}{[HS^-]} \quad (2.28)$$

La constante d'auto-ionisation est :

$$K_e \cong \gamma_{\text{éq}}^2 \cdot [H^+] \cdot [OH^-] \quad (2.29)$$

$\gamma_{\text{éq}}$ étant le coefficient d'activité moyen ; il est de l'ordre de 0,73 à un pour cent près pour une concentration de 0,2 M en $NaOH$ et à T=25 °C [West-1929].

On considère que la solution basique est peu affectée par l'absorption de H_2S . On en déduit une relation liant $[S^{2-}]$ et $[S_T]$:

$$[S^{2-}]^2 - [S^{2-}] \cdot \left(C_0 + \frac{K_e}{\gamma_{\text{eq}} \cdot K_{a2}} \right) + [S_T] \cdot (C_0 - [S_T]) = 0 \quad \text{avec} \quad C_0 = [OH^-]_{t_0} \quad (2.30)$$

Cette équation est la relation liant les concentrations en sulfure et en soufre total. Ensuite, pour effectuer le calcul, nous avons besoin de la valeur de K_{a2} de l'équilibre HS^-/S^{2-} laquelle n'est pas connue exactement. La difficulté réside ainsi dans l'incertitude sur la constante d'équilibre K_{a2} .

- Carroll trouve une valeur de K_{a2} égale à $6,43 \cdot 10^{-14}$ à $T=25^\circ\text{C}$ [Carroll-1990].
- Stumm et al. précisent que les valeurs trouvées varient par six ordres de grandeur ($\log K_{a2} = -13$ à -19) à 25°C . Des valeurs récentes ont été déterminées par une méthode spectrophotométrique, qui donnent à $\log K_{a2}$ des valeurs entre -17 et -19 [Stumm-1996].
- Nomura et al. donnent des valeurs de K_{a2} en fonction de la température ; La valeur calculée de K_{a2} est de l'ordre de $1,23 \cdot 10^{-14}$ [Nomura-2000].

La figure 2.10a représente la concentration en ions sulfure en fonction de la concentration en soufre total pour différentes valeurs de constante d'acidité. On y voit l'influence de la valeur de K_{a2} .

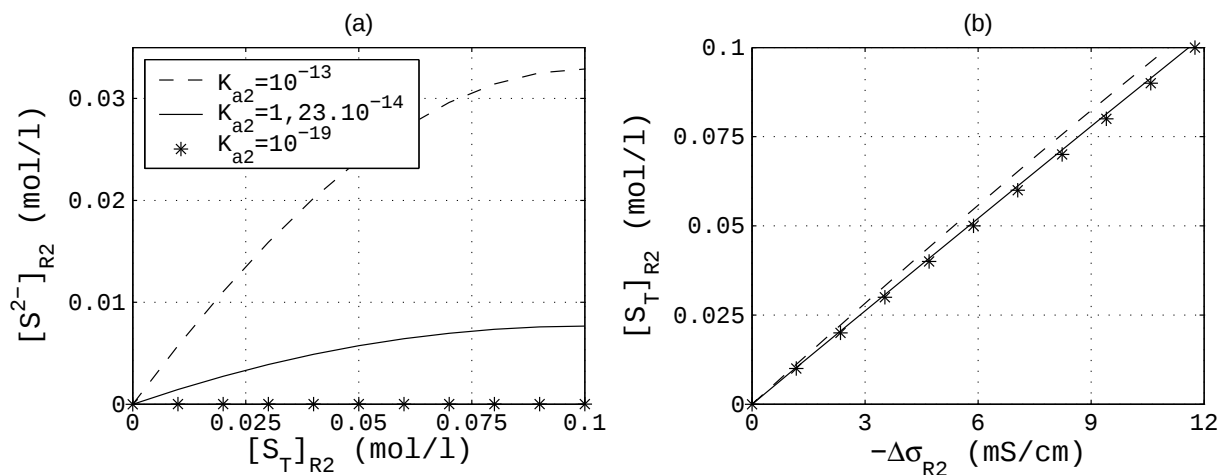


FIG. 2.10 – (a) Concentration en ions sulfure en fonction du soufre total, (b) Soufre total en fonction de la variation de conductivité dans le réacteur R2.

Puisque nous mesurons dans le réacteur R2 la conductivité résultante, nous avons intérêt à chercher théoriquement la relation entre la conductivité et les concentrations en HS^- et S^{2-} . Nous en déduirons la relation entre la conductivité et concentration en soufre total. La conductivité a pour expression :

$$\sigma_{solution} = \sum_i .C_i .\lambda_i \quad (2.31)$$

Où λ_i sont les conductivités équivalentes ioniques. Ainsi,

$$\sigma_{solution} = [Na^+].\lambda_{Na^+} + [OH^-].\lambda_{OH^-} + [HS^-].\lambda_{HS^-} + [S^{2-}].\lambda_{S^{2-}} \quad (2.32)$$

En notant $\lambda_{AB} = \lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}$ (loi d'additivité de Kohlrausch [Stokes-1959])

A t=0

$$\sigma_0 = [Na^+].\Lambda_{NaOH} \quad (2.33)$$

A l'instant t

$$\sigma_t = [Na^+].\Lambda_{NaOH} + [HS^-](\Lambda_{NaHS} - \Lambda_{NaOH}) + 2[S^{2-}](\Lambda_{Na_2S} - \Lambda_{NaOH}) \quad (2.34)$$

La variation de conductivité est donc égale à :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma_t - \sigma_0 \\ &= [HS^-](\Lambda_{NaHS} - \Lambda_{NaOH}) + 2[S^{2-}](\Lambda_{Na_2S} - \Lambda_{NaOH}) \quad (\Delta\sigma < 0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Connaissant la relation entre les concentrations en HS^- , S^{2-} et S_T (éq. 2.26 et 2.30), on évalue facilement $[S_T]$ en fonction de $\Delta\sigma$. La figure 2.10b représente la concentration en soufre total en fonction de la conductivité pour différentes valeurs de K_{a2} .

On constate que la valeur de K_{a2} n'influence pas ou très peu la relation entre conductivité et quantité en soufre total, nous choisirons la valeur $1,23.10^{-14}$ pour K_{a2} compatible avec une relation liant constante d'acidité et température (tab. 2.4, page 99). Cette droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration en soufre total en fonction du temps dans le réacteur R2.

2.2.4.2 Deuxième méthode : Électrode spécifique

Une autre méthode proposé par Veeken et al. consiste à utiliser une sonde de pH et une électrode spécifique des ions sulfures [Veeken-2003].

L'expression qui permet d'associer l'activité de ces ions $a_{S^{2-}}$ et leur différence de potentiel ΔE_{ISE} est donnée par l'équation de Nernst [Ammann-1986] :

$$pS = -\text{Log}(a_{S^{2-}}) = \frac{\Delta E_{ISE} - a}{b} \quad (2.36)$$

Où a est l'ordonnée à l'origine et b est la valeur de la pente. Veeken et al. ont trouvé pour a et b respectivement les valeurs -989 et 28.

Nous avons repris la procédure de Veeken mais en présence de la soude. La courbe d'étalonnage est obtenue en calibrant cette électrode avec un mélange de solutions (Na_2S , $NaOH$) ; Na_2S prend des concentrations variables entre 0,01 et 0,2 M, alors que la solution de soude prend une concentration constante égale à 0,2 M (Annexe E). Le réacteur R2 où les solutions sont mélangées est thermostaté à une température constante de 25 °C pendant toute la durée de l'expérience. les constantes a et b prennent donc respectivement les valeurs -868 et 43. Le soufre total est alors calculé à partir des relations 2.26 et 2.30.

2.2.4.3 Comparaison des évolutions des concentrations en soufre total dans le réacteur R2 par les différentes méthodes

Dans ce qui suit, nous allons examiner la méthode traditionnelle de conductivité puis la méthode basée sur l'emploi de l'électrode spécifique des ions sulfures, et enfin comparer les résultats acquis sur les solutions de mesure dans le réacteur R2 (fig. 2.11).

Les courbes obtenues possèdent la même tendance. L'écart observé entre les courbes est dû aux incertitudes de mesures pour l'électrode spécifique. La superposition des courbes est obtenue pour chaque expérience en ajustant la valeur de la constante d'acidité HS^-/S^{2-} : le tableau 2.8 indique les valeurs choisies de K_{a2} pour différentes concentrations en ions H^+ initiale présent dans le réacteur R1.

$[H^+]$ (mol/L)	$K_{a2} \cdot 10^{14}$ (mol/L)
0,0031	2,50
0,0316	0,65
0,1000	0,75
0,3162	0,80

TAB. 2.8 – Constantes d'acidité HS^-/S^{2-} en fonction de la concentration initiale en H^+ dans le réacteur R1.

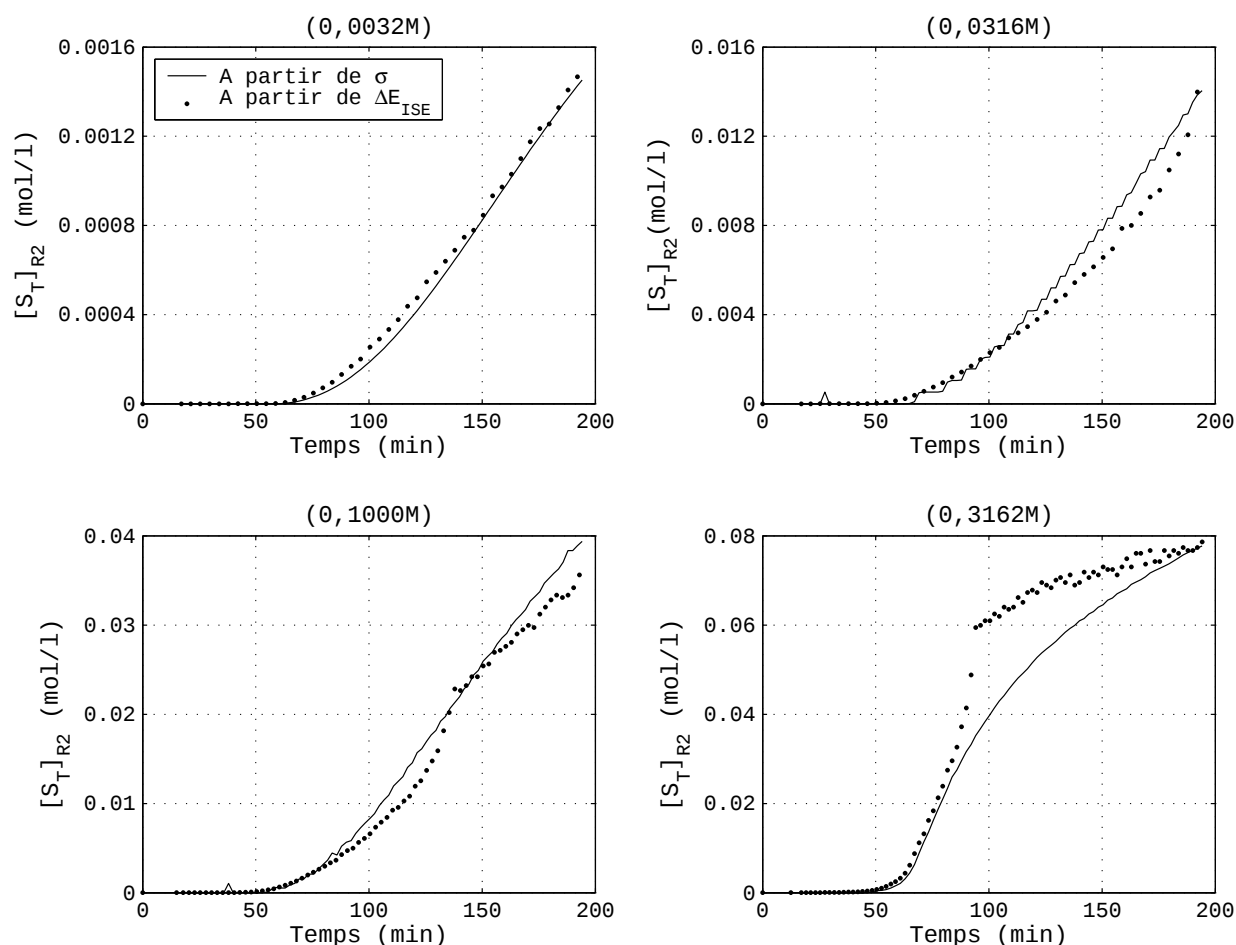


FIG. 2.11 – Soufre total dans le réacteur R2 en fonction de temps pour les quatre concentrations en acide nitrique.

2.2.5 Calcul de la concentration en soufre total et en ion ammonium dans le réacteur R1

L'évolution dans le temps des concentrations de composés chimiques impliqués dans un système (naturel, synthèse...etc) est généralement le résultat d'une succession de plusieurs réactions élémentaires. L'ensemble de ces réactions forme le mécanisme réactionnel.

La décomposition de ces mécanismes réactionnels en réactions élémentaires et la détermination des constantes cinétiques qui y sont associées constitue le principal objet de la cinétique chimique [Doussin-2006].

Le mécanisme réactionnel de décomposition de la thioacétamide consiste donc à bâtir une succession d'étapes élémentaires, chimiquement plausibles, dont le bilan respecte la stoechiométrie du processus étudié et dont la cinétique combinée rend bien compte de la loi de vitesse expérimentale. Dans ce contexte, nous comparerons le calcul des quantités de H_2S et NH_4^+ dégagées au cours du temps, obtenues :

- par l'analyse des signaux acquis à l'aide des différents capteurs de mesure dans notre montage expérimental.
- par l'application du modèle de [Peet-1974] donnant les vitesses des réactions élémentaires dans le réacteur R1.

2.2.5.1 Calcul de H_2S dégagé et donc présent dans les réacteurs R1, R2 et le ciel gazeux du R1 : modélisation expérimentale

Nous avons réalisé une modélisation des transferts de matière afin de calculer le soufre total formé dans le réacteur R1. Le sulfure d'hydrogène (soufre total) dégagé par la réaction se partage en deux parties : l'une se trouve dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase liquide du réacteur R1. Le sulfure d'hydrogène dans la phase gazeuse est évacué par un faible courant d'azote vers le réacteur R2.

On admettra que H_2S dans le réacteur R1 est en équilibre entre les deux phases, ce qui se traduit par la loi de Henry. On suppose aussi que les phases gazeuses et liquide sont complètement homogènes (parfaitement agitées). On peut montrer facilement que l'hypothèse d'homogénéité est vérifiée en calculant des temps caractéristiques (transfert dans la phase gaz ou dans la phase liquide). L'équation de Henry s'écrit alors via l'expression 2.37, où $K_H = 4, 10^{-7} mol.L^{-1}.Pa^{-1}$ est la constante de Henry à $T=80$ °C.

$$C_{H_2S(aq)}^{R1} = K_H \cdot P_{H_2S(g)}^{R1} \quad (2.37)$$

La pression totale dans la phase gaz dans le réacteur R1 est :

$$P_T = P_{H_2S(g)}^{R1} + P_{N_2} \quad (2.38)$$

Le débit volumique gazeux total à température égale à T_{R1} est :

$$\dot{V}_T = \underbrace{\dot{V}_{H_2S(g)}^{R1}}_{\frac{\dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} \cdot R \cdot T_{R1}}{P_T}} + \underbrace{\dot{V}_{N_2}}_{\frac{\dot{n}_{N_2} \cdot R \cdot T_{N_2}}{P_T}} \cdot \frac{T_{R1}}{T_{N2}} \quad (2.39)$$

Le débit molaire total dans la phase gaz est :

$$\dot{n}_T = \dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} + \dot{n}_{N_2} \quad (2.40)$$

Le débit molaire de $H_2S_{(g)}$ entrant dans le R2 obéit à la relation :

$$\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} = \frac{\dot{V}_T \cdot P_{H_2S(g)}^{R1}}{R \cdot T_{R1}} \quad (2.41)$$

Pressions et débits molaires sont liés par l'équation :

$$P_{H_2S(g)}^{R1} / P_T = \dot{n}_{H_2S(g)}^{R1} / \dot{n}_T \quad (2.42)$$

$\dot{n}_{H_2S(g)}^{R1}$ et $\dot{V}_{H_2S(g)}^{R1}$ correspondent au passage de H_2S de la phase liquide à la phase gazeuse dans le réacteur R1.

Nous déduisons des équations précédentes :

$$\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} = \frac{P_T \cdot \dot{V}_{N_2}}{R \cdot T_{N_2}} \cdot \frac{P_{H_2S(g)}^{R1}}{P_T - P_{H_2S(g)}^{R1}} \quad (2.43)$$

Posons, (où A est une grandeur mesurable),

$$A = \frac{\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2} \cdot R \cdot T_{N_2}}{P_T \cdot \dot{V}_{N_2}} \quad (2.44)$$

De l'équation 2.37 on déduit :

$$C_{H_2S(aq)}^{R1} = K_H \cdot P_T \cdot \frac{A}{1 + A} \quad (2.45)$$

Etant donné que le débit molaire en sulfure d'hydrogène $\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2}$ est expérimentalement connu, les concentrations en $H_2S_{(aq)}$ dans le réacteur R1 peuvent être évaluées. Le nombre de mole total de $H_2S_{(aq)}$ produit par la décomposition du TAA à un instant donné est donc :

$$n_{H_2S}^T = C_{H_2S}^{R1} V_{R1} + n_{H_2S}^{R2} + \frac{P_{H_2S(g)}^{R1} V_{N_2}}{RT_{R1}} \quad (2.46)$$

Où $V_{R1} = V_{R2}$ et V_{N_2} sont les volumes du liquide et du ciel gazeux dans le réacteur R1. La concentration en H_2S (ramené au volume du liquide dans le réacteur R1) est donc :

$$\begin{aligned} [S_T]_{R1} &= C_{H_2S}^{R1} + \frac{P_{H_2S(g)}^{R1} V_{N_2}}{RT_{R1} V_{R1}} + C_{H_2S}^{R2} \\ &= [S_T]_{R1}^{aq} + [S_T]_{R1}^{gaz} + [S_T]_{R2}^{aq} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Remarques :

- La pression partielle maximale en sulfure d’hydrogène est la pression atmosphérique. Considérant le débit d’azote 1,2 NL/min, on en déduit le débit molaire $\dot{n}_{H_2S(aq)}^{R2}$ dans le réacteur R2 : il est voisin de 0,00033 M/min.
- On constate qu’à $C_{H^+}=0,3162$ M (pH=0,5) le débit molaire mesuré est supérieur à cette valeur : ce n’est donc pas le débit d’azote qui impose le débit molaire, mais la production et le transfert entre les deux réacteurs.
- Par contre, à $C_{H^+}=0,1$ M, 0,0316 M et 0,0032 M (pH = 1,0, 1,5 et 2,5), les débits molaires en H_2S sont inférieurs à 0,00033 M/min ; c’est alors le débit d’azote qui fixe le débit volumique total, la pression partielle en H_2S étant inférieure à 1 bar.

2.2.5.2 Calcul de la concentration en NH_4^+ à partir de la conductivité dans le réacteur R1

La quantité formée d’ammonium (NH_4^+) par la décomposition de la thioacétamide n’est pas négligeable comparée à celle du sulfure d’hydrogène (H_2S). Nous avons réalisé deux types d’expériences, l’une avec l’acide nitrique seul et l’autre avec la thioacétamide en présence de ce dernier. Les équations suivantes permettent de déterminer expérimentalement la concentration en ammonium en passant par la conductivité électrique. La méthode est présentée ci-dessous, les résultats seront présentés dans la section comparaison. Dans la solution d’acide nitrique, la conductivité a pour expression :

$$\sigma_1 = \lambda_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}^1 + \lambda_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}^1 \quad (2.48)$$

Et en présence de TAA :

$$\sigma_2 = \lambda_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}^2 + \lambda_{NO_3^-} \cdot C_{NO_3^-}^2 + \lambda_{NH_4^+} \cdot C_{NH_4^+} \quad (2.49)$$

Puisque

$$\begin{aligned} C_{NO_3^-}^1 &= C_{NO_3^-}^2 \\ C_{NH_4^+} &= C_{H_3O^+}^1 - C_{H_3O^+}^2 \end{aligned} \quad (2.50)$$

D’où :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma_2 - \sigma_1 \\ &= (\lambda_{NH_4^+} - \lambda_{H_3O^+}) \cdot C_{NH_4^+} \end{aligned} \quad (2.51)$$

En incorporant $\lambda_{NO_3^-}$, l'équation 2.51 devient :

$$C_{NH_4^+} = \frac{\Delta\sigma}{\Lambda_{NH_4NO_3} - \Lambda_{HNO_3}} \quad (2.52)$$

Où Λ est la conductivité molaire d'un électrolyte en $S.cm.^2.mol^{-1}$ et $\Delta\sigma$ en mS/cm . $\Lambda_{NH_4NO_3}$ et Λ_{HNO_3} ont été évalués précédemment (éq. 2.25, p. 102).

2.2.5.3 Calcul de H_2S et NH_4^+ formés en fonction du temps d'après Peeters

Nous avons pris le mécanisme réactionnel de la décomposition thermique de la thioacétamide proposé par [Peet-1974] (voir étude bibliographique ; figure 2.4 à la page 22). Dans cette partie, nous calculerons la formation de sulfure d'hydrogène (soufre total : S_T) et d'ammoniac (ammonium : NH_4^+) en fonction du temps. Les différentes lois de vitesses s'écrivent alors :

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = k_1C_1 + k_4C_3 \quad (2.53)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = k_3C_2 + k_2C_1 \quad (2.54)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_1 + k_2)C_1 \quad (2.55)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_3C_2 \quad (2.56)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2C_1 - k_4C_3 \quad (2.57)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_3C_2 + k_4C_3 \quad (2.58)$$

Avec $C_1=[TAA]$, $C_2=[AA]$, $C_3=[TA]$ et $C_4=[A]$.

A l'instant initial $t=0$, C_2 , C_3 et C_4 sont nulles. On obtient facilement les équations d'évolution temporelle des produits en supposant que la température (affectant les constantes cinétiques) reste constante avec le temps. En intégrant ces équations différentielles, on aura :

$$C_2 = \frac{k_1C_0}{k_3 - k_1 - k_2} \cdot [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3t}] \quad (2.59)$$

$$C_3 = \frac{k_2C_0}{k_4 - k_1 - k_2} \cdot [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4t}] \quad (2.60)$$

Où $C_0 = [TAA]_0$ est la concentration en thioacétamide à l'instant initial.

Il vient alors pour les profils de concentration en H_2S et NH_3 en solution :

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = \frac{C_0}{k_4 - k_1 - k_2} \cdot \left[(k_1 + k_2)(k_4 - k_1)e^{-(k_1+k_2)t} - k_2k_4e^{-k_4t} \right] \quad (2.61)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{C_0}{k_3 - k_1 - k_2} \cdot \left[(k_1 + k_2)(k_3 - k_2)e^{-(k_1+k_2)t} - k_1k_3e^{-k_3t} \right] \quad (2.62)$$

Remarque : La perte de $[TAA]$ due au balayage du réacteur R1 par l'azote est quasiment nulle. Une expérience a été réalisée avec et sans barbotage de N_2 ; les résultats au niveau des constantes cinétiques ont été les mêmes [Peet-1974] [Lib-2003b].

2.2.5.4 Comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux de Peeters concernant H_2S et NH_4^+ formés dans le réacteur R1

La figure 2.12 (de A à D) représente la concentration en soufre total (H_2S) en fonction du temps calculée par notre modèle expérimental et par le modèle de Peeters. La comparaison de ces courbes montre une légère différence due aux précisions des calculs. En effet, la valeur de la température prise dans le modèle de Peeters est une constante égale à 80 °C, alors que dans le modèle expérimental sa valeur est une fonction du temps. Ces conditions apparemment très différentes ne le sont pas tant que cela : l'intervalle de température précédant le palier à $T=80$ °C, pour lequel la décomposition n'est pas négligeable, correspondant à un intervalle de temps petit devant la durée du palier.

La décomposition de la thioacetamide se poursuit jusqu'à la dernière étape (éq. 2.18 p. 98) pour former les ions NH_4^+ ou l'électrolyte (NH_4^+, NO_3^-). La figure 2.12 (de E à H) représente la concentration en NH_4^+ formé en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en H^+ . Les courbes expérimentales et celles de Peeters ne coïncident pas tout à fait.

La formation de NH_4^+ dans le réacteur R1 est inférieure à la formation de S^{2-} sauf pour $C_{H^+}=0,3162$ M où on trouve que ces deux ions se forment presque en même quantité. Peeters et al. trouvent que, pour $C_{H^+}=0,1$ M et $T=80$ °C, la disparition de TAA par la première étape (formation de H_2S) est estimée à 81 %, alors que sa disparition par la deuxième étape (formation de NH_4^+) est estimée à 19 % [Peet-1974].

Cependant le domaine de concentration en soufre total est respecté pour chaque expérience, ce qui signifie la justesse de notre méthode de calcul, et justifie son utilisation pour calculer la concentration en soufre total dans le cas d'une précipitation de sulfure de zinc.

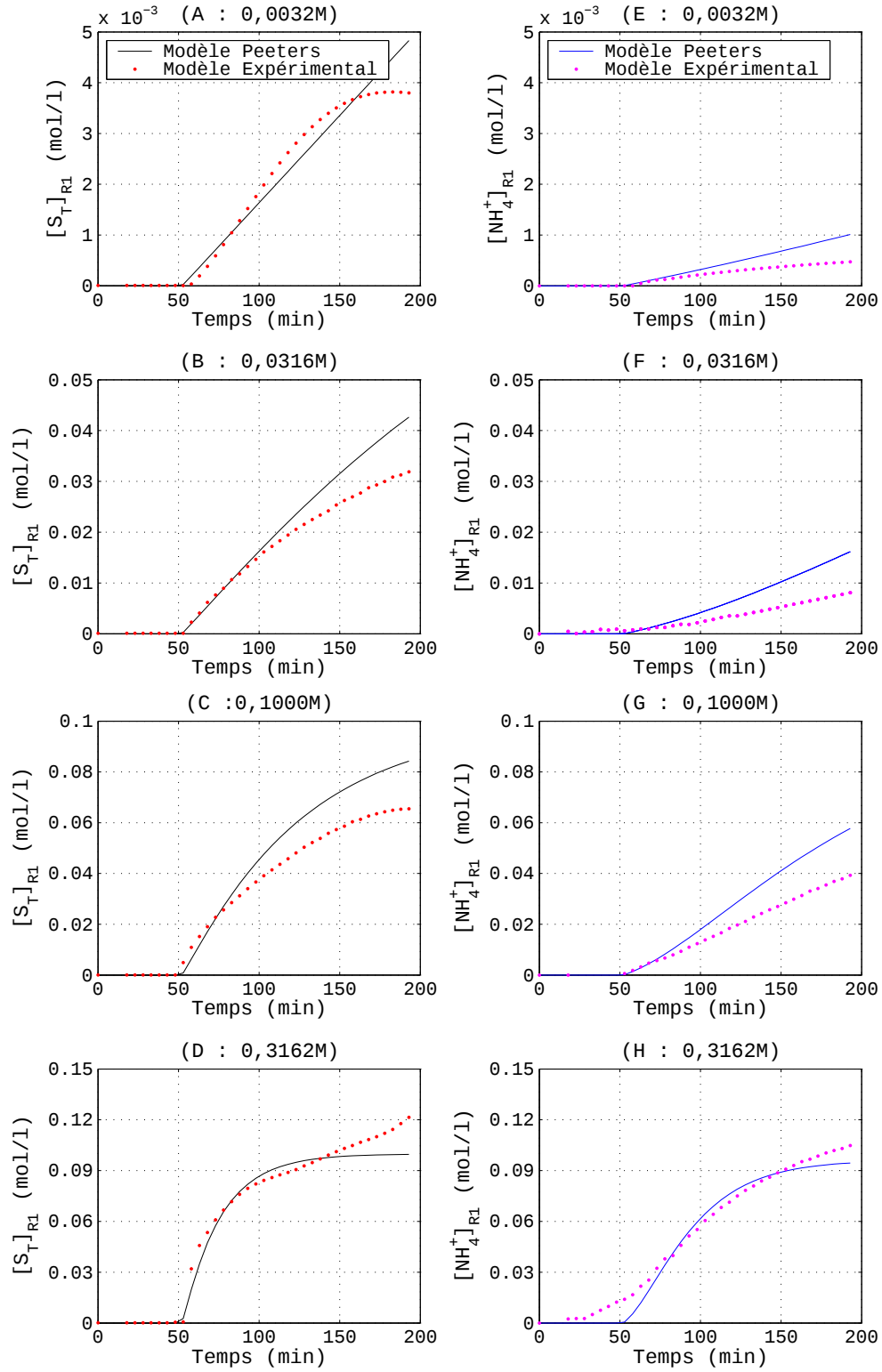


FIG. 2.12 – (de A à D) et (de E à H) représentent respectivement la concentration totale en H_2S et en NH_4^+ formés dans le réacteur R1 en fonction du temps.

2.2.6 Conclusion

L'étude préliminaire de différentes solutions (acide nitrique seul, acide sulfurique seul et mélange de solution d'acide nitrique et de sulfate de zinc) a été réalisée dans le but d'identifier les caractéristiques et le comportement des ions mis en solution et pour effectuer des étalonnages qui serviront ultérieurement. Nous avons établi des corrélations linéaires quant à la force électromotrice et la conductivité en fonction de la température, et pour les conductivités molaire à dilution infinie.

L'étude dynamique de la décomposition thermique de la thioacétamide nous a permis de suivre en temps réel, la concentration en soufre total et la concentration en ion ammonium en fonction du temps. Les résultats expérimentaux concordent avec ceux obtenus par Peeteers et al. avec un écart dû aux précisions lors des calculs effectués. La formation des ions ammonium est constatée au cours de cette décomposition, mais toujours en quantité inférieure ou égale à celle de H_2S . Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la formation du soufre total.

Dans la section suivante, nous suivrons la même méthodologie pour étudier la décomposition de la thioacétamide en présence de sulfate de zinc, afin de déterminer la sursaturation en fonction du temps et la quantité de ZnS formé au cours de la réaction.

2.3 Précipitation de ZnS ($TAA + HNO_3 + ZnSO_4$)

On se servira des équations utilisées dans la partie de la décomposition de TAA seul pour mesurer in-situ la concentration en ions sulfure. Le but de cette étude est de calculer la sursaturation en fonction du temps et de déterminer la quantité de ZnS solide formée par précipitation.

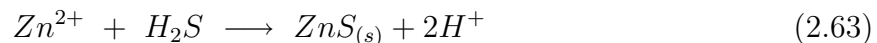
Nous avons mesuré :

- Dans le réacteur 1 : le pH (la force électromotrice), la conductivité et la turbidité.
- Dans le réacteur 2 : la conductivité et la concentration en S^{2-} à l'aide d'une électrode spécifique.

2.3.1 Présentation du système réactionnel

La décomposition de la thioacétamide libère le sulfure d'hydrogène; nous en connaissons la cinétique dans un milieu acide. Les ions sulfures provenant de la dissociation du sulfure

d'hydrogène en solution réagissent rapidement (avant leur évacuation vers le réacteur R2) avec les ions zinciques pour donner un précipité de sulfure de zinc :



Pour étudier ce système de précipitation nous choisirons les conditions opératoires suivantes : les concentrations en TAA et $ZnSO_4$ sont respectivement amenées à 0,1 M et 0,025 M, le pH prend des valeurs entre 0,5 et 2,5, c'est-à-dire une concentration initiale en acide nitrique entre 0,0032 et 0,3162 molaire, le réacteur R1 est porté à une température de 80 °C et l'agitation prend une vitesse de 700 rpm.

2.3.2 Expériences préliminaires

Nous avons dans un premier temps étudié systématiquement la masse et la morphologie du ZnS formé en fonction du temps. Les paramètres opératoires sont fixés à $T=80$ °C, $N=700$ trs/min, $[TAA]=0,1$ M, $[ZnSO_4]=0,025$ M et un $pH=1,5$ ($[HNO_3] = 0,0316$ M).

Quantité de ZnS formé L'échantillon est prélevé via une pipette électronique de volume 20 mL chaque 15 minutes, puis filtré et séché. Le prélèvement n'est possible que 50 min après le début du processus. Nous avons effectué deux expériences afin de confirmer les résultats obtenus. La figure ci-dessous présente l'enregistrement de la masse de ZnS récupéré en fonction du temps.

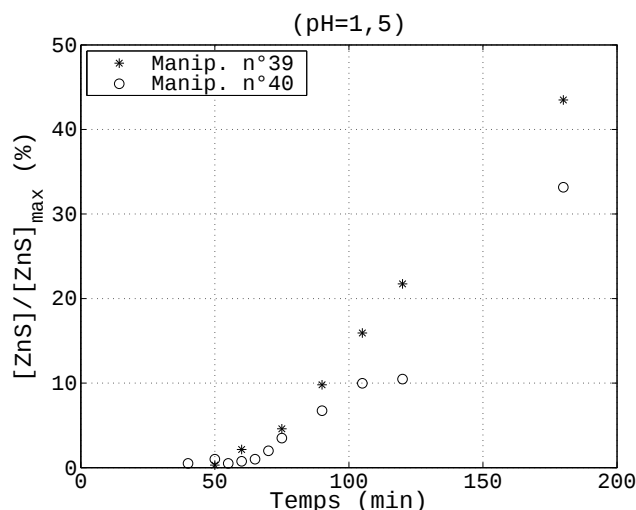


FIG. 2.13 – Avancement de la précipitation dans le réacteur R1 en fonction de temps.

La masse formée de ZnS est une fonction croissante du temps. L'écart observé entre les deux courbes est dû à plusieurs causes (température, agitation, collage de ZnS ...) difficiles à maîtriser.

Morphologie de ZnS Les particules de ZnS , sous forme de poudre, sont ensuite analysées au MEB. La figure 2.14 montre les images des particules de ZnS obtenues à différents temps de précipitation allant de 50 min jusqu'à 195 min. Ces images nous confirment que l'apparition des particules ne se fait qu'à partir d'un temps égal à environ 50 min (fig. 2.14a et 2.14b). Eshuis et al. ont obtenu un temps d'induction de 25 min pour un volume de réacteur de 36 litres [Eshuis-1994].

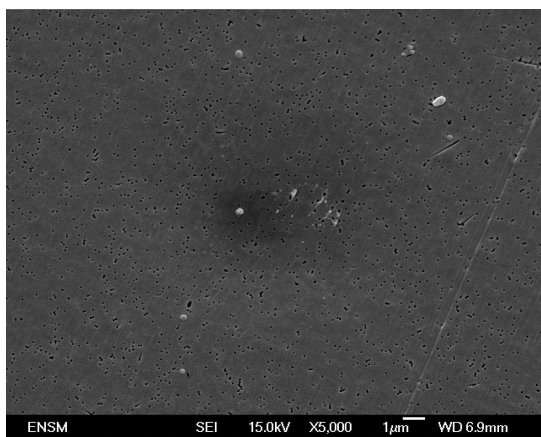
Après 50 min, le milieu réactif donne lieu à une sursaturation importante suivie d'une formation rapide des particules sphériques de taille de $0,5 \mu m$ (fig. 2.14b). Les particules sphériques s'agglomèrent pour former des particules encore plus grandes (fig. 2.14c). La poursuite de la synthèse de ZnS jusqu'à la fin de la réaction permet d'obtenir des agglomérats de taille importante avec un diamètre d'environ $20 \mu m$ (fig. 2.14f).

Des informations détaillées sur l'évolution de la morphologie de ZnS seront données ultérieurement. Il semble que les agglomérats formés à partir de 75 min grossissent de façon homothétique.

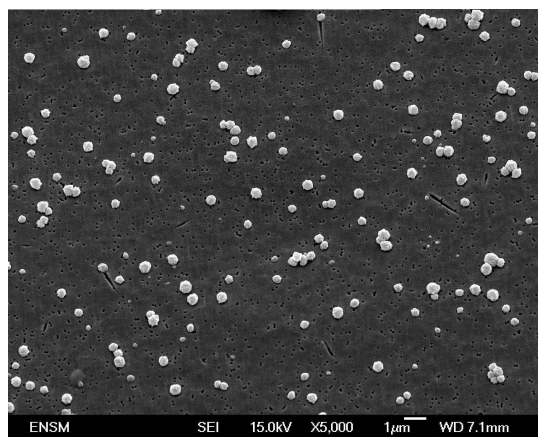
2.3.3 Evolution de la conductivité et du pH dans le réacteur R1

Dans l'intérêt de corréler la formation des particules de ZnS et la variation de la conductivité et du pH, nous présentons ici l'évolution de ces dernières en fonction du temps pour différentes valeurs de la concentration initiale en acide nitrique (fig. 2.15 et 2.16). Quand le réacteur atteint la température $80^\circ C$, la conductivité commence à diminuer sachant que la contribution principale à la conductivité est due aux ions H^+ .

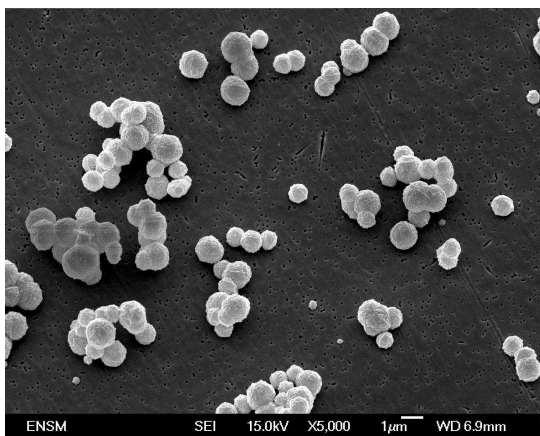
Par comparaison à la décomposition de TAA seul, la baisse de la conductivité avec le temps est beaucoup plus importante dans le cas d'une précipitation. La concentration en Zn^{2+} diminue, la concentration en H^+ augmente due à la production de ZnS (eq. 2.63), une partie des H^+ est consommée par les NH_3 pour former NH_4^+ . Cependant, cette forte décroissance de conductivité ne semble pas compatible avec la formation d'ions H^+ très mobiles.



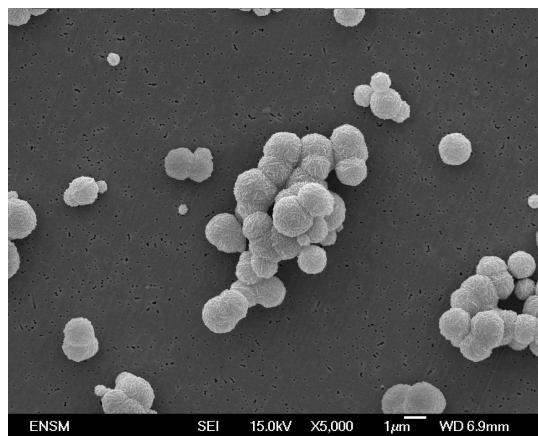
a – 50 min



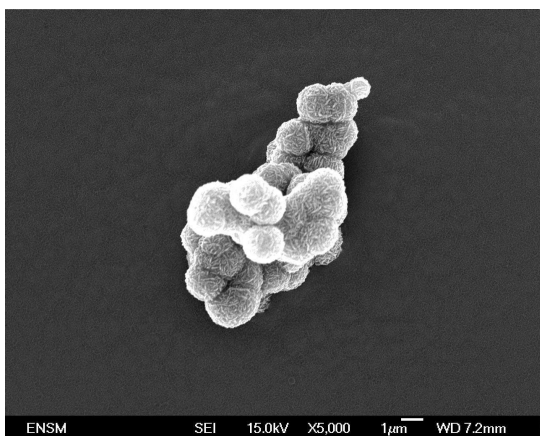
b – 60 min



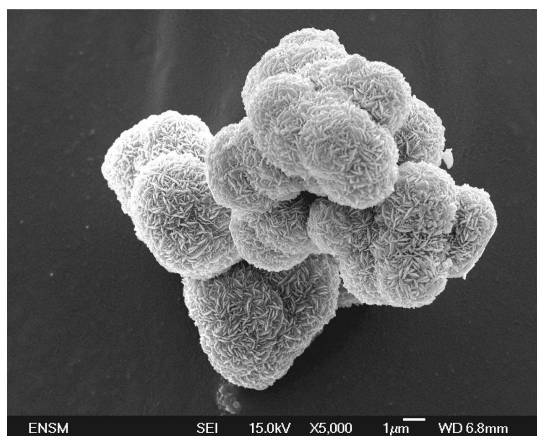
c – 75 min



d – 90 min



e – 105 min



f – 195 min

FIG. 2.14 – Formation des particules de ZnS en fonction du temps : agrandissement x5000.

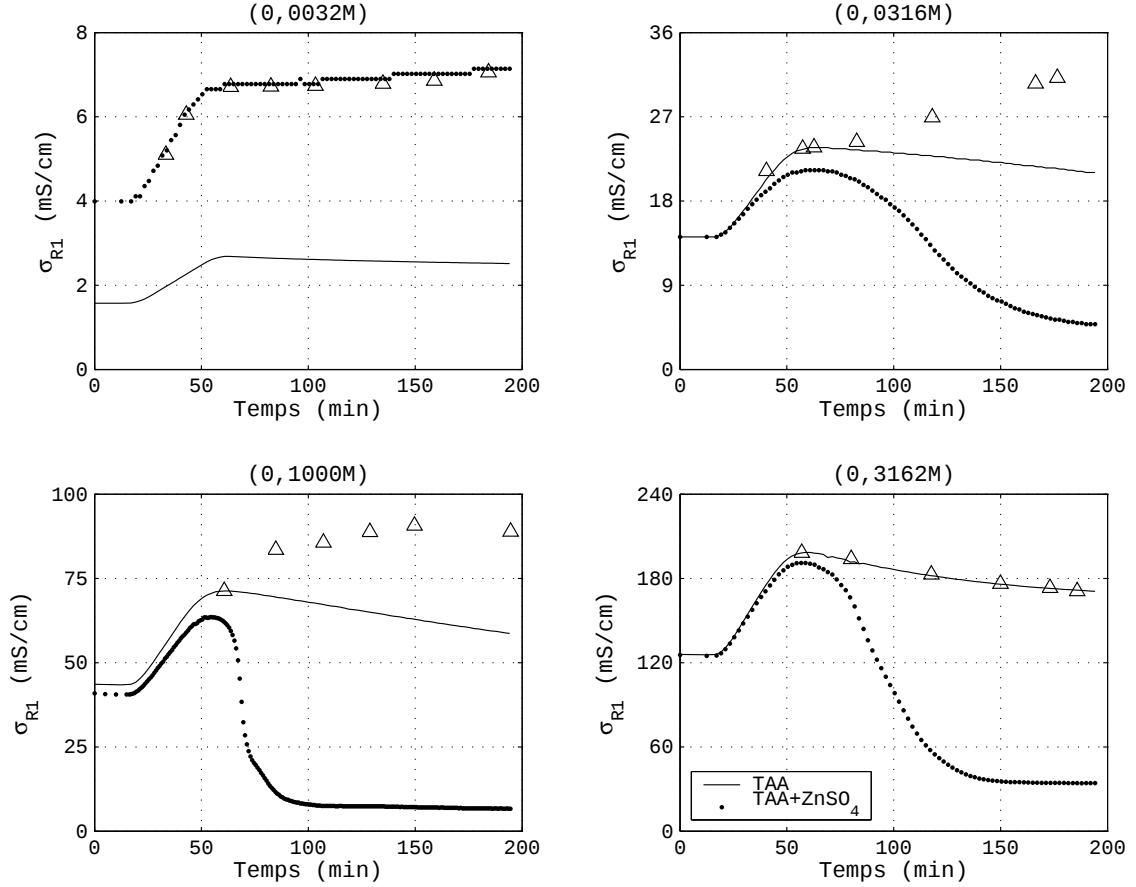


FIG. 2.15 – Conductivité en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en acide nitrique dans le réacteur R1 ; les symboles triangle représentent les prélèvements d'échantillons en mode discontinu.

Pour élucider ce mystère, les expériences ont été refaites afin de vérifier ces résultats. Une acquisition de données de la conductivité en mode discontinu au cours de la réaction a été réalisée. En effectuant un nettoyage délicat de la sonde conductimétrique sous l'eau pure ; les résultats sont représentés sur la même figure 2.15 (triangle).

Les résultats obtenus ne coïncident pas et une augmentation de la conductivité est toujours observée, sauf pour la valeur de concentration 0,3162 M. Ainsi, la forte décroissance des courbes de conductivité lors des premières expériences est due principalement aux collages des fines particules de ZnS sur les électrodes en platine de la sonde. Nous avons effectivement observé ce phénomène à la fin de la réaction au moment du nettoyage du réacteur et des cellules. Qualitativement, en milieu très acide (0,3162 M) et peu acide (0,00316 M) il y a peu ou pas de formation de ZnS , en milieu acide intermédiaire (0,0316 et 0,1 M) la précipitation est importante.

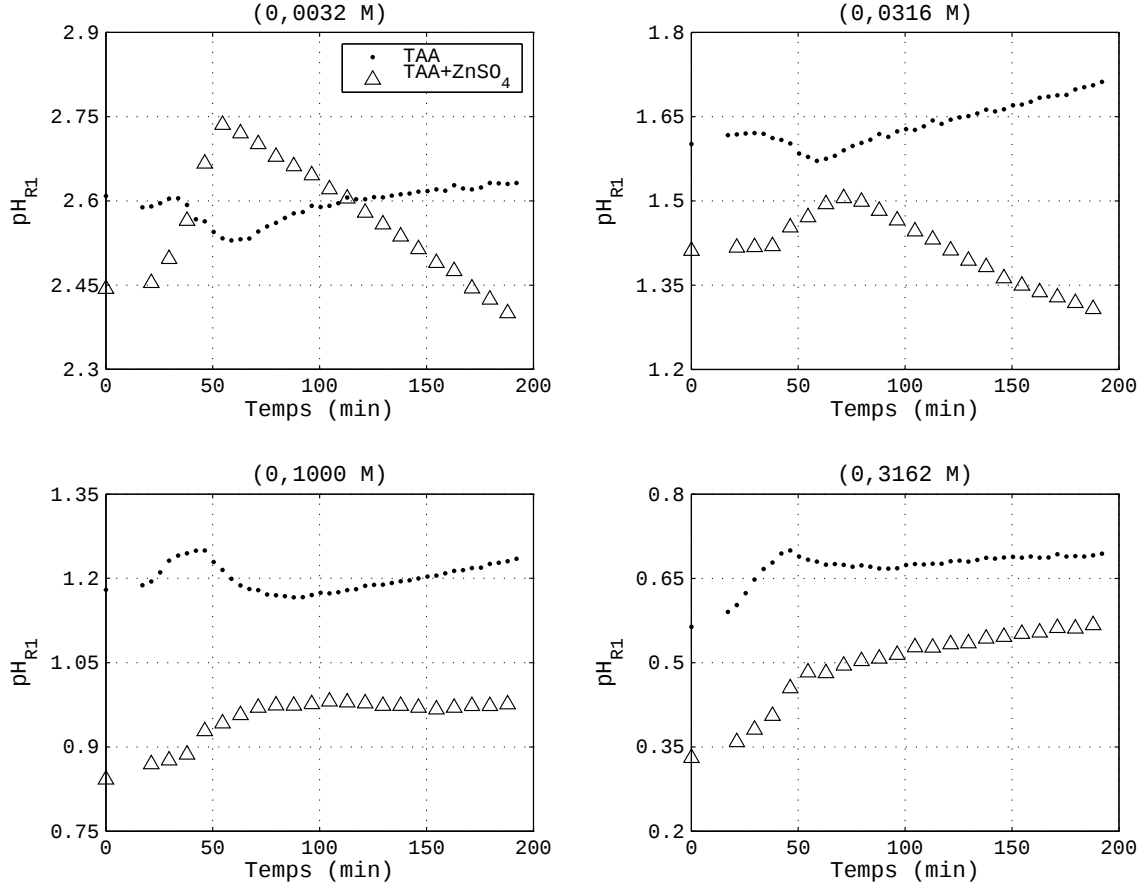


FIG. 2.16 – pH en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'acide nitrique dans le réacteur R1.

Pour expliquer plus clairement ce qui se passe dans le réacteur, nous avons tracé le pH en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration en acide nitrique, sachant que nous avons pris en considération dans le calcul du pH le coefficient d'activité $\gamma_{C_{H^+}}$ en fonction de la concentration et de la température (Annexe A).

La figure 2.16 montre une consommation des ions hydronium pendant le chauffage jusqu'à l'instant $t=50$ min. Cela semble tout à fait normal puisqu'on commence à décomposer la thioacetamide ; Les ions H^+ sont captés par NH_3 pour former NH_4^+ (éq. 2.19, page 98).

Dès que la température atteint 80 °C, une production de H^+ est constatée pour les expériences à 0,0032, 0,0316 et 0,1 M, et par conséquent une augmentation de la conductivité. Cette production est due principalement à la formation de ZnS .

Dans le cas de 0,3162 M, la concentration en ion H^+ diminue après 50 min accompagnée d'une faible baisse de la conductivité. Cela ne peut être expliqué que par la formation importante de l'ion NH_4^+ et d'une faible quantité de ZnS (fig. 2.12H).

2.3.4 Calcul du soufre total dans le réacteur R2 à partir de la conductivité et de l'électrode spécifique : comparaison

Nous avons repris les équations établies dans la section 2.2.4 à la page 103 pour pouvoir calculer le soufre total dans le réacteur R2 en fonction du temps (fig. 2.17). La courbe réalisée à partir de l'électrode spécifique est obtenue pour un $K_{a2}=3,5.10^{-14}$ coïncide parfaitement avec celle réalisée à partir de la conductivité. Nous rappelons que cette mesure a pour objectif, après captation du sulfure d'hydrogène en excès dégagé par le réacteur R1, de déduire sa concentration dans ce dernier.

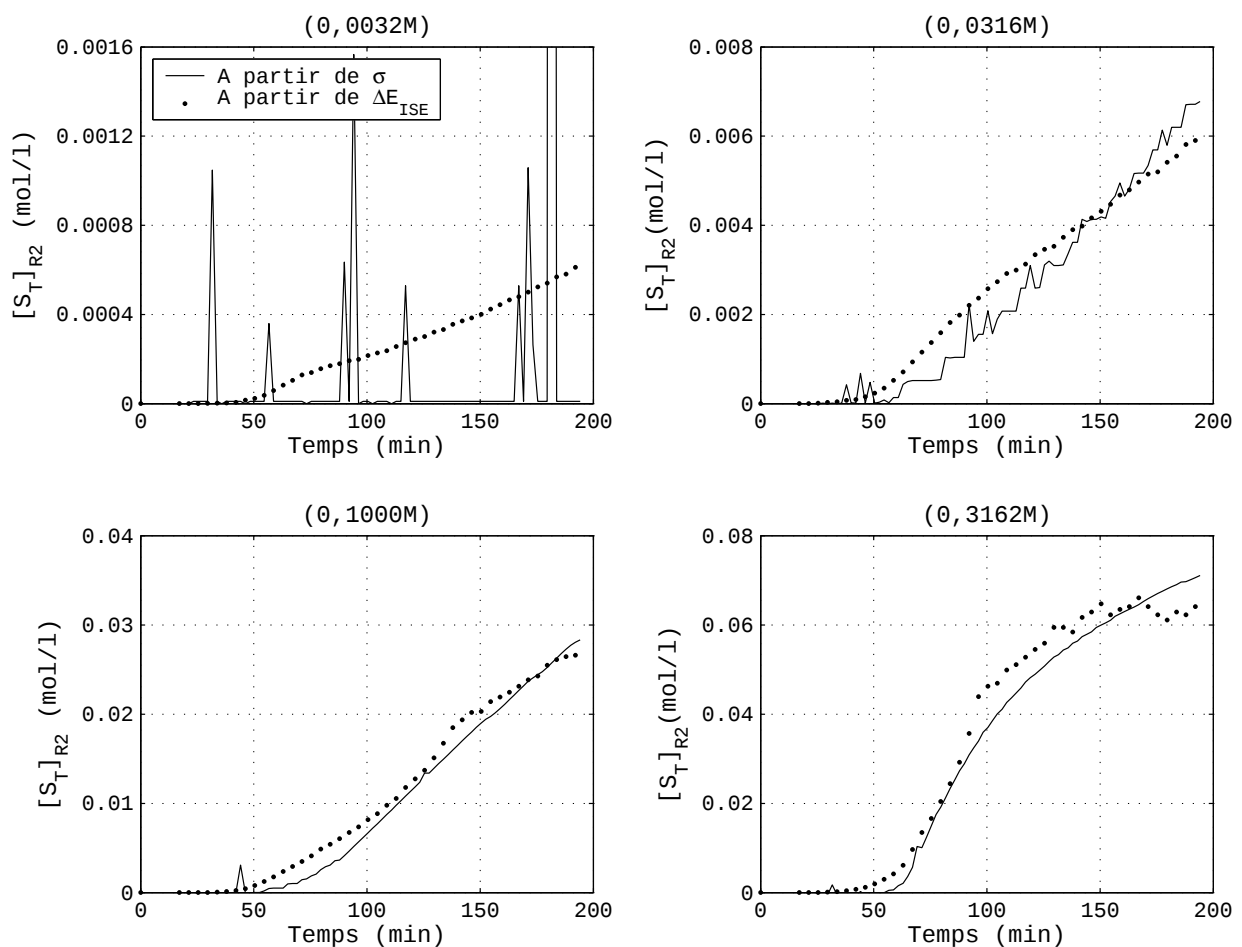


FIG. 2.17 – Soufre total dans le réacteur R2 en fonction du temps.

Nous constatons aussi (par rapport à la figure 2.11, page 107) que la concentration en soufre total a diminué de plus de 50 % ; cela signifie qu'une consommation en H_2S s'est produite lors d'un ajout de sulfate de zinc dans le réacteur R1, et donc une précipitation de ZnS . Nous avons obtenu des résultats similaires pour d'autres valeurs de pH ; l'évacuation de H_2S vers le réacteur R2 prend plus d'ampleur pour des valeurs de la concentration en acide nitrique plus importante.

2.3.5 Calcul du H_2S formé dans le réacteur R1

La figure 2.18 représente la concentration en soufre total calculée dans le cas d'une décomposition de TAA seul et en présence de $ZnSO_4$ (éq. 2.47, page 109). Ne disposant pas des valeurs de conductivité à $C_{H^+}=0,0032$ M (fig. 2.17), les courbes sont tracées à partir des mesures avec l'électrode spécifique des ions sulfure. Par contre, les autres courbes sont obtenues par la méthode conductimétrique.

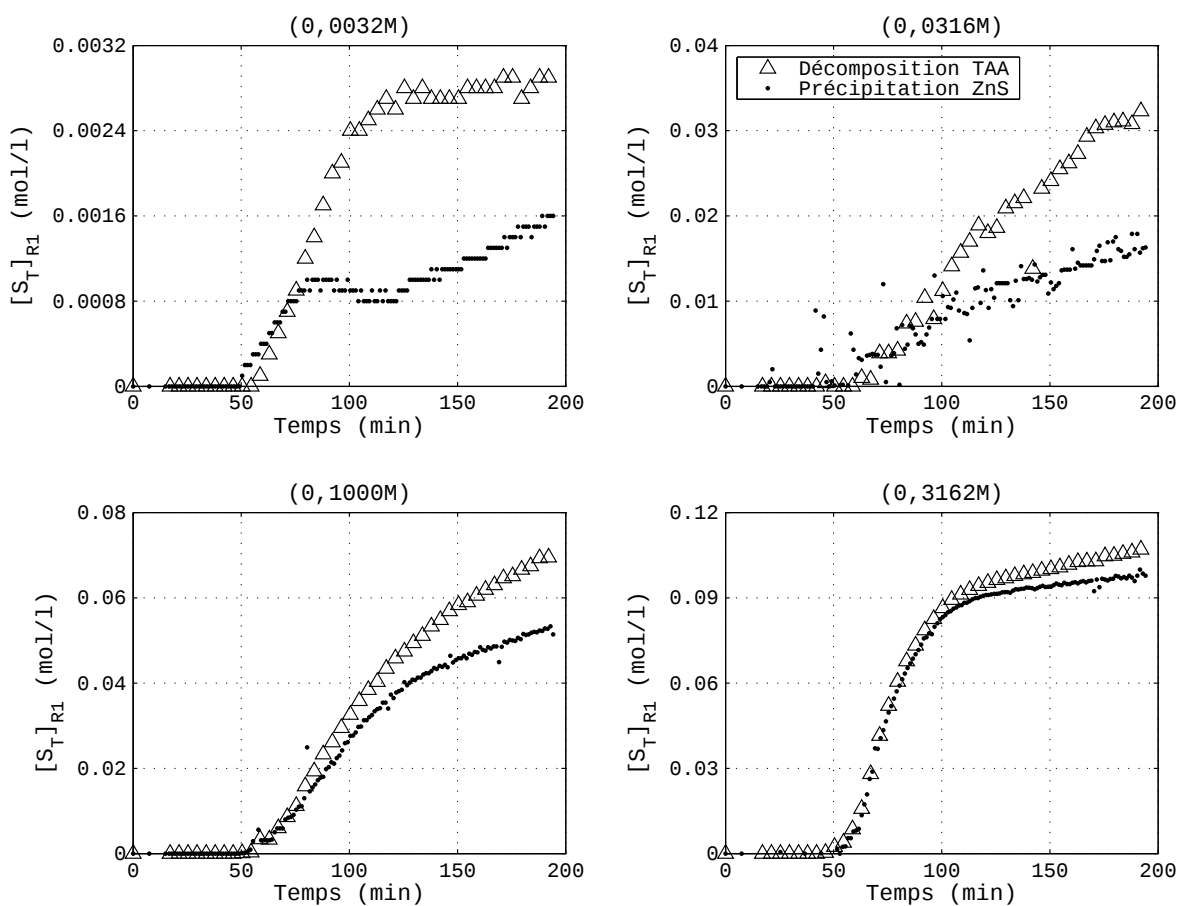


FIG. 2.18 – Soufre total formé dans le réacteur R1 en fonction du temps.

Au cours de chaque essai, nous avons suivi l'évolution de la composition de la solution en ions sulfures en fonction du temps. Ces deux méthodes de mesure permettent d'accéder à un très grand nombre d'information sur l'opération de précipitation. Nous en déduisons la masse de ZnS formé.

Une étude de précipitation de CdS réalisée par Libert et al. suppose que le dégagement de H_2S est négligeable car CdS (par analogie avec ZnS) possède une faible solubilité [Lib-2003b]. En revanche, l'écart est clairement observé entre les courbes (fig. 2.18), qui s'explique par une consommation de H_2S et par conséquent la formation de ZnS . Cet écart semble de moins en moins important quand on passe d'un pH élevé à un pH faible . Cela confirme que l'évacuation de H_2S est plus importante pour des valeurs faibles du pH .

2.3.6 Calcul du ZnS formé dans R1 par différence entre H_2S formé avec et sans $ZnSO_4$

A partir de l'équation 2.47 (page 109) nous calculons la quantité du solide ZnS en fonction du temps par la relation suivante :

$$[ZnS]_{R1} = [S_T]_{TAA} - [S_T]_{TAA+ZnSO_4} \quad (2.64)$$

La figure 2.19 représente l'avancement $\frac{[ZnS]_{R1}}{[ZnS]_{max}}$ de la formation du solide en fonction du temps pour différentes concentrations en acide nitrique. $[ZnS]_{max}$ représente la quantité de matière maximale qu'on peut précipiter, elle correspond à la concentration initiale : $[Zn^{2+}]_0 = 0,025$ M

Les particules apparaissent vers l'instant $t=50$ min ; cet instant représente le début effectif de la réaction. Généralement les monomères (les plus petites entités) de sulfure de zinc se forment à un temps inférieur à 50 min, Nomura et al. trouve un temps d'induction pour cette même concentration en TAA d'environ 15 min [Nomura-2000].

Cela montre que la méthode conductimétrique est incapable de détecter les toutes premières particules. Cependant, la méthode turbidimétrique reste le moyen le plus utilisé pour déterminer ce temps critique. Nous l'utiliserons pour mieux caractériser la formation des particules.

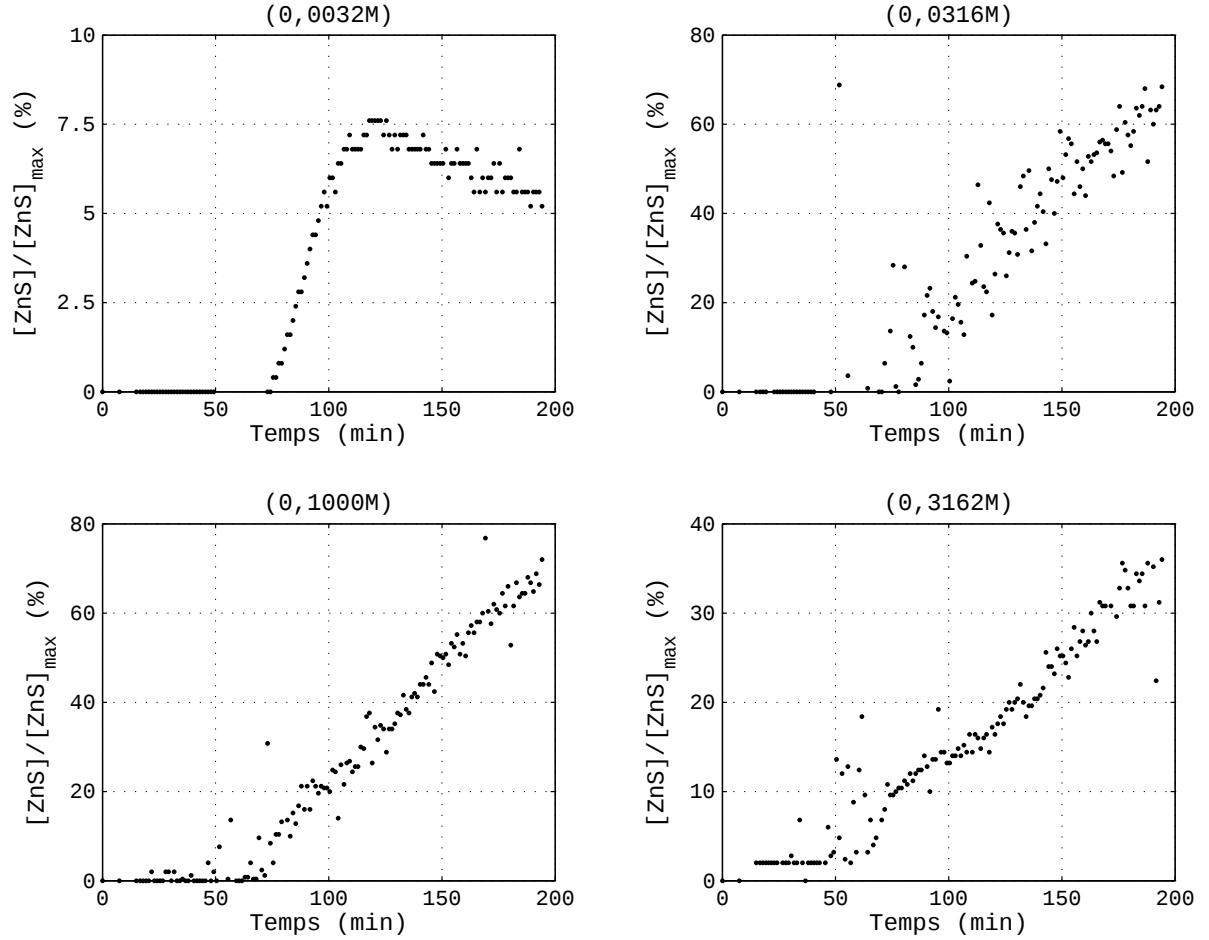


FIG. 2.19 – ZnS formé le réacteur R1 en fonction de temps.

2.3.7 Comparaison à la quantité de ZnS mesurée par prélèvement

Il s'agit simplement de comparer en fin de précipitation ($t = 195 \text{ min}$) la masse obtenue à partir d'un prélèvement de ZnS et par notre modélisation (fig. 2.19). Après séchage de l'échantillon, la masse de ZnS trouvée à $pH=1,5$ est environ 3,37 g alors que la concentration obtenue par le calcul est de l'ordre de 0,0154 mol/l correspondant à une masse de 3,75 g. La comparaison présente une différence de 10 %. Cela n'a rien de surprenant puisqu'il existe des facteurs non contrôlables influençant le prélèvement tel le collage des particules aux parois, l'homogénéisation du mélange, les fuites de H_2S au moment du prélèvement. Le tableau 2.9 ci-dessous représente toutes les masses de ZnS obtenues pour différentes concentrations initiales en acide nitrique. On constate que les résultats contenus dans le tableau 2.9 sont cohérents entre eux à l'exception de ceux correspondant à $pH=0,5$.

$[H^+]$ (mol/L)	pH ¹	m_{ZnS} ² (g)	m_{ZnS} ³ (g)
0,0032	2,5	0,49	0,30
0,0100	2,0	1,31	-
0,0316	1,5	3,37	3,75
0,1000	1,0	4,18	4,15
0,3162	0,5	0,03	2,21

¹Estimation du pH sans prendre en considération le coefficient d'activité ($pH = -\log[H^+]$)

²Quantité de ZnS obtenue en effectuant une seule expérience pour chaque valeur du pH

³Quantité de ZnS obtenue à partir du modèle : voir équation 2.64

TAB. 2.9 – Quantité expérimentales et calculées de ZnS formé (fig. 2.19).

2.3.8 Evolution de la sursaturation

La sursaturation est définie par rapport au sulfure de zinc dissous (Zn^{2+}, S^{2-}). A partir de l'équation 2.64, nous pouvons évaluer la concentration en ion zinc libre dans la solution du réacteur R1. La soustraction entre la concentration initiale en Zn^{2+} et la concentration consommée en ce dernier par le ZnS formé, permet d'aboutir à l'expression suivante :

$$[Zn^{2+}]_{R1}^{aq} = [Zn^{2+}]_{initiale} - [ZnS]_{R1} \quad (2.65)$$

On cherche maintenant la concentration en ion S^{2-} n'ayant pas réagi en solution. L'utilisation de l'équation 2.45 permet d'avoir en premier lieu la concentration en soufre total dans la solution du réacteur R1. Etant donné que la concentration en ion H^+ varie au cours de la synthèse, le coefficient d'activité doit être pris en considération pour évaluer la concentration en S^{2-} . Nous obtenons ainsi une expression similaire à celle décrite dans l'étude bibliographique (éq. 2.13 , page 24) :

$$[S^{2-}]_{R1}^{aq} = \frac{[S_T]_{R1}^{aq}}{\gamma_{C_{H^+}}^2 [H_3O^+]^2 / K_{a1} K_{a2} + \gamma_{C_{H^+}} [H_3O^+] / K_{a2} + 1} \quad (2.66)$$

Les constantes d'acidité K_{a1} , K_{a2} et le coefficient d'activité $\gamma_{C_{H^+}}$ sont calculés en fonction de la température respectivement à partir du tableau 2.4 et la figure 2.16.

Par la suite, la sursaturation sera évaluée facilement en utilisant la formule suivante :

$$S = \sqrt{\frac{[Zn^{2+}]_{R1}^{aq} [S^{2-}]_{R1}^{aq}}{K_{sp}}} \quad (\text{avec } K_{sp} = fct(T)) \quad (2.67)$$

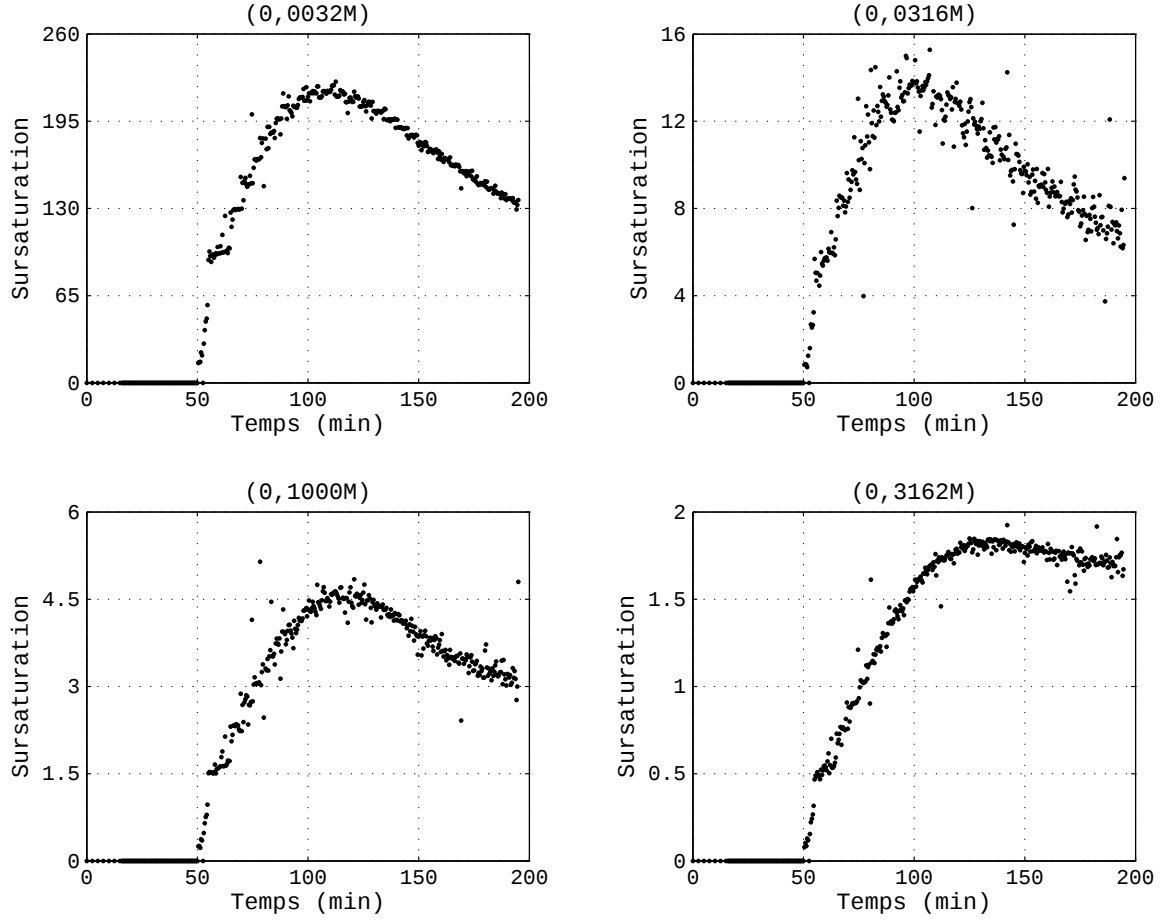


FIG. 2.20 – Sursaturation en fonction de temps.

La figure 2.20 résume l'étude dynamique et donne accès à la manière dont le ZnS est formé en fonction du temps. On remarque que l'augmentation de la sursaturation est comprise entre 50 et 100 min environ. Elle conduit à la formation des particules sous l'action de la température (décomposition de la TAA) ; la vitesse de production de H_2S est beaucoup plus importante comparée à celle consommée par ZnS .

Cela signifie que l'évolution ultérieure de ces cristaux (croissance et agglomération) donnera lieu à une faible baisse de la sursaturation, car la concentration en ions sulfures diminue peu en cours de la synthèse. La complétion de la précipitation est bien loin d'être réalisée, cela se traduit aussi par l'excès de Zn^{2+} dans le milieu réactionnel.

Des courbes similaires sont observées dans plusieurs références dont celles obtenues par La-Mer pour les particules colloïdales monodisperses (fig. 2.5, page 26) [Matijevic-2000a], et par Sessieq pour les agrégats de NH_4Cl obtenus via la cristallisation en mode basculement (addition de KCl) [Sessieq-2000].

2.4 Conclusion

La précipitation homogène du sulfure de zinc avec une morphologie uniforme repose sur le contrôle des paramètres opératoires dont le pH est le plus important. L'élément clé de cette étude dynamique est l'utilisation de la thioacétamide comme source de H_2S . Cela signifie qu'on peut obtenir un milieu homogène en H_2S au cours du temps, et contrôler ainsi la morphologie.

Nous avons montré dans toutes les expériences réalisées en fonction du pH initial que la concentration en soufre total formé dans le réacteur R1 est inférieure lors de la précipitation comparée à la décomposition seule, la différence étant due au ZnS précipité.

La précipitation pour quatre valeurs du pH a été étudiée. Elle présente un optimum pour les pH intermédiaires (pH=1 et pH=1,5). A pH=2,5, la cinétique de décomposition du TAA , et donc l'apparition de la sursaturation sont lentes. Germination et croissance sont donc, elles aussi, lentes. A pH=1,5, la cinétique de décomposition du TAA , et donc la production de H_2S , sont rapides. Cependant, l'acidité du milieu conduit à une concentration en ion sulfure et donc à une sursaturation faibles.

On s'attend aussi à ce pH à la formation de composés, de type polycation, concurrençant celle du solide ZnS . Tout concourt à une précipitation à pH=0,5. Aux pH intermédiaires (pH 1 et 1,5), la décomposition de la TAA étant assez rapide et le niveau de sursaturation assez élevé, la précipitation est effective.

Dans la partie suivante, nous allons compléter cette étude dynamique et examiner la formation des agglomérats de ZnS en temps réel. D'autres méthodes d'analyses seront utilisées, dont la microscopie électronique, pour interpréter qualitativement les images, la granulométrie pour suivre l'évolution des distributions de taille ainsi que la turbidimétrie pour détecter la présence des petites particules.