



Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces

Lamia Ben Gaïda

► To cite this version:

Lamia Ben Gaïda. Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université d'Auvergne - Clermont-Ferrand I, 2007. Français. NNT : 2007CLF21734 . tel-00717780

HAL Id: tel-00717780

<https://theses.hal.science/tel-00717780>

Submitted on 13 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE DOCTORALE
DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTE**
N° d'ordre : 453

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BLAISE PASCAL
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Lamia BEN GAÏDA

le 1^{er} mars 2007

**Méthode de contribution de groupes pour la
représentation des propriétés d'équilibre dans les
solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation
variable des espèces.**

Directeur de thèse	M. C.G. DUSSAP	Professeur - Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Président	M. J.-B. GROS	Professeur - Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Rapporteurs	Mme. A. VOILLEY	Professeur - ENSBANA, Dijon
	M. X. JOULIA	Professeur - ENSIACET, Toulouse
Examineurs	M. O. BAUDOUIN	Directeur Procédés - ProSim S.A., Toulouse
	M. A. LEBERT	Directeur de recherche - INRA Clermont-Ferrand, Theix

Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique

*A ma famille,
la lumière qui me guide*

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie vivement Monsieur Claude-Gilles Dussap, directeur du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique et professeur à l'Université Blaise Pascal, qui m'a accueillie dans son laboratoire et a accepté d'être mon directeur de thèse. Tout au long de ces années de thèse, il a toujours su guider mes recherches et enrichir mes connaissances dans le domaine de la thermodynamique des solutions. Je le remercie également pour toute sa confiance et ses encouragements.

Je remercie Monsieur Jean-Bernard Gros, professeur à l'Université Blaise Pascal, et co-directeur de ma thèse, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et toutes les corrections qu'il a apportées lors de la rédaction de mon mémoire. Je le remercie également pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie les rapporteurs, Madame Andrée Voilley, professeur à l'ENSBANA de Dijon, et Monsieur Xavier Joulia, professeur à l'ENSIACET de Toulouse, pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Monsieur Olivier Baudouin, directeur procédés de ProSim à Toulouse et Monsieur André Lebert, directeur de recherche à l'INRA de Theix. J'espère que le modèle que j'ai développé pourra leur servir dans leurs propres applications.

Je voudrais remercier également tous les membres du Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique ; en particulier Sky pour sa disponibilité et son aide dans le domaine de la modélisation, Christophe pour ses précieux conseils et ses réponses à toutes les questions aussi bien dans le domaine de la thermodynamique que du génie des procédés, Fabrice pour ses conseils et ses encouragements à la fin de ma thèse. Je n'oublie pas bien sûr les jeunes « compatriotes », aussi bien ceux qui ne sont plus au laboratoire, en particulier Rajeev, Liz et Lidia qui ont été les premiers à lancer l'idée du repas du mercredi et qui est devenu à présent une sorte de rituel, Claire ma collègue des repas quotidiens au RU, une véritable amie qui m'a beaucoup soutenue et encouragée tout au long de ma thèse, et puis tous ceux qui sont actuellement au laboratoire ; en particulier Issa, Gwen, Denis, Sumitra et Darine à qui je souhaite beaucoup de réussite dans leurs travaux de recherches. Je suis tout particulièrement reconnaissante à Erell et Nico de m'avoir prêté un toit durant deux mois, je les remercie infiniment. Merci aussi à Béatrice Loiseau, la secrétaire du laboratoire, pour sa constante bonne humeur et sa disponibilité. J'ai une pensée pour Josiane Barthomeuf, l'ancienne secrétaire du laboratoire qui nous a quitté, je lui exprime beaucoup de reconnaissance pour son aide et toute sa disponibilité pour toute l'équipe. Merci vraiment à tous de m'avoir soutenu par de gentilles paroles et des sourires au quotidien.

Je remercie aussi tous mes amis pour tous les bons moments passés ensemble et pour leurs soutien et encouragements : Basma, Jihène, Samia, Ahlem, Leyla, Ilyes, Sonia, Nidhal, Imad, Ouloum, Catherine, Karim, Zouhour et tous les autres. Merci aussi à tata Safia pour tout son amour et son soutien, et à Aline et Jean-Luc Rieux pour leur gentillesse et l'attention qu'ils m'ont portées durant ces années à Clermont-Ferrand.

Un grand merci à Amine pour tout ce qu'il a fait pour moi, je lui souhaite un avenir radieux et tissé de réussite.

Enfin, je ne pourrai jamais remercier assez ma petite famille, d'abord mon père « ma bouffée d'oxygène » qui nous a toujours guidé, avec ses conseils et sa façon de se battre pour nous, vers le chemin de la réussite, ensuite ma mère « ma petite complice » qui a toujours cru en moi et m'a soutenue malgré la distance, et enfin ma sœur Hella et mon frère Sami qui m'ont beaucoup encouragé et ont toujours été présents et réconfortants dans les moments difficiles.

Merci à tous du fond du cœur.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS ET DES MELANGES	7
INTRODUCTION	9
I. CONCEPTS DE BASE	10
I.1. Système thermodynamique	10
I.2. Les variables d'état	10
I.2.1. Etat d'équilibre thermodynamique	11
I.3. Les fonctions d'état	11
I.4. Les équations d'état	12
I.5. Notion de phase	12
II. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS	13
II.1. Changement d'état d'un corps pur	13
II.1.1. Transition solide-liquide	15
II.1.2. Transition liquide-vapeur	15
II.1.3. Transition solide-vapeur	15
II.2. Tension de vapeur d'un corps pur liquide	15
II.2.1. Equation de Clausius-Clapeyron	15
II.2.2. Equation d'Antoine	16
II.2.3. Equation de Frost-Kalkwarf	17

II.2.4. Equation de Cox	17
II.2.5. Equation de Wagner	17
II.3. Propriétés enthalpiques d'un corps pur	18
II.3.1. Etat standard d'un corps pur	19
II.3.2. Variation de l'enthalpie avec P et T	19
III. POTENTIEL CHIMIQUE	20
III.1. Fonction de Gibbs	21
III.2. Expression générale du potentiel chimique	21
III.3. Potentiel chimique d'un corps pur monophasique	22
III.4. Choix des états de référence	23
IV. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS	24
IV.1. Définition d'une solution	24
IV.2. Echelle de composition d'une solution	24
IV.2.1. Les fractions	25
IV.2.2. Les concentrations	26
IV.2.3. La molalité	26
IV.3. Grandeurs molaires partielles en phase homogène (relation d'Euler)	27
IV.4. Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	29
IV.4.1. Définition	29
IV.4.2. Condition d'équilibre entre phases	30
IV.4.3. Relation de Gibbs-Duhem	30
IV.4.4. Variation du potentiel chimique avec P et T	31

IV.5. Fugacité d'un constituant d'un mélange	31
IV.5.1. Définition	31
IV.5.2. Variation de la fugacité avec P et T	32
IV.5.3. Choix de l'état physique de référence	33
IV.6. Solution idéale (Loi de Raoult)	33
IV.7. Solutions diluées (Loi de Henry)	35
IV.8. Ecart à l'idéalité d'une solution (solutions réelles)	36
IV.8.1. Les grandeurs d'excès	36
IV.8.2. Activités et coefficients d'activité	37
IV.8.3. Récapitulation - Relations entre les propriétés d'excès et le coefficient d'activité	37
IV.8.4. Application de la relation de Gibbs-Duhem pour le calcul des coefficients d'activité	40
IV.8.5. Echelle de définition des coefficients d'activité	41
IV.8.6. Convention symétrique - convention dissymétrique	42
IV.8.6.1. Convention symétrique	43
IV.8.6.2. Convention dissymétrique, échelle des fractions molaires	43
IV.8.6.3. Convention dissymétrique, échelle des molalités	43
IV.8.7. Normalisation des coefficients d'activité	44
IV.9. Solutions électrolytiques	45
IV.9.1. Généralités sur les réactions en solution aqueuse	45
IV.9.1.1. Phénomènes de dissociation	45
IV.9.1.2. Phénomènes de solvation des ions	46
IV.9.1.3. Electroneutralité	47
IV.9.1.4. Réactions acide-base	48
IV.9.1.4.1. Constante d'acidité	48
IV.9.1.4.2. Constante de basicité	48
IV.9.1.4.3. Produit ionique de l'eau	49
IV.9.1.4.4. Définition du pH	49

IV.9.1.5. Réactions de complexation	50
IV.9.2. Calcul de la concentration des électrolytes en solution	51
IV.9.3. Activités des électrolytes	51
V. LA REACTION CHIMIQUE	52
V.1. Données thermochimiques	53
V.1.1. Enthalpie et enthalpie libre standard de formation	53
V.1.2. Enthalpie et enthalpie libre standard de réaction	54
V.2. Equilibres chimiques	54
V.2.1. Définitions	54
V.2.2. Condition d'équilibre - Loi d'action de masse	55
V.2.3. Constante d'équilibre	56
VI. LES EQUILIBRES ENTRE PHASES POUR LES MELANGES BINAIRES	57
VI.1. Notion de variance et règle de phase	57
VI.2. Conditions d'équilibre	58
VI.3. Equilibres liquide-vapeur	59
VI.3.1. Coefficient d'équilibre liquide-vapeur	59
VI.3.2. Activité de l'eau	60
VI.3.3. Température d'ébullition et pression d'ébullition	61
VI.3.4. Solubilité des gaz dans les liquides	61
VI.4. Equilibres liquide-liquide	63
VI.5. Equilibres liquide-solide	64
VI.6. Pression osmotique et coefficient osmotique des solutions liquides	66

CONCLUSION	67
CHAPITRE II : PREDICTION DES PROPRIETES D'EQUILIBRE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES : THEORIES ET MODELES	69
INTRODUCTION	71
I. DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES D'INTERACTIONS MOLECULAIRES EN SOLUTION AQUEUSE	71
I.1. Les Interactions électrostatiques	72
I.1.1. Interaction directe entre deux ions	72
I.1.2. Interaction entre un ion et une molécule polaire (dipôle)	73
I.1.3. Interaction entre deux molécules polaires	74
I.2. Interactions de van der Waals	74
I.3. Les liaisons hydrogène	75
I.4. Les liaisons hydrophobes	75
I.5. Les effets de structure	76
I.6. Les forces chimiques	76
II. METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES	77
II.1. Les équations d'état	78
II.1.1. Equation d'état du gaz parfait - loi des états correspondants	79
II.1.2. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel	79
II.1.3. Les équations d'état cubiques	80
II.1.4. Conclusions relatives aux équations d'état	82

II.2. Modèles de coefficients d'activité	83
II.2.1. Les modèles d'interactions physiques	83
II.2.1.1. <i>Les modèles semi prédictifs</i>	84
II.2.1.1.1. Les modèles de solutions régulières	84
II.2.1.1.2. Les modèles de solutions athermiques : Théorie de Flory et Huggins	85
II.2.1.1.3. Les modèles basés sur le concept de la « composition locale »	86
II.2.1.2. <i>Les modèles prédictifs de contribution de groupes</i>	88
II.2.1.2.1. Le modèle UNIFAC	91
II.2.1.2.2. Les modifications du modèle UNIFAC	93
II.2.1.2.3. Les extensions du modèle UNIFAC	94
II.2.2. Les modèles d'interaction chimique	94
II.2.2.1. <i>Modèle de solvation</i>	95
II.2.3. Les modèles d'interactions ioniques	98
II.2.3.1. <i>Modèle de Debye-Hückel (solutions ioniques diluées)</i>	99
II.2.3.1.1. Force ionique	99
II.2.3.1.2. Loi limite de Debye-Hückel	100
II.2.3.2. <i>Modèle de Pitzer</i>	102
II.2.3.3. <i>Modèles de solutions ioniques concentrées</i>	104
II.2.3.4. <i>Modèles fondamentaux (primitifs)</i>	105
II.2.3.5. <i>Modèles semi-empiriques</i>	105
II.2.3.6. <i>Modèles basés sur le concept de composition locale</i>	106
II.2.3.7. <i>Modèles basés sur le concept de contribution de groupes</i>	109
II.2.3.8. <i>Modèle ULPDHS</i>	110
II.2.3.9. <i>Modèle d'hydratation chimique de Robinson et Stokes</i>	112
II.2.4. Conclusions relatives aux modèles de coefficients d'activité	113
II.3. Les techniques de simulations moléculaires	114
II.3.1. La méthode de Monte Carlo	115
II.3.2. La dynamique moléculaire	116
II.3.3. Applications et conclusions relatives aux techniques de simulations moléculaires	116

CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT D'UN MODELE PHYSIQUE ET CHIMIQUE POUR REPRESENTER LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS	119
INTRODUCTION	121
I. PARTIE CHIMIQUE DU MODELE	122
I.1. Cas des solutions non chargées (neutres)	122
I.1.1. Expressions des fractions molaires « apparentes » et « vraies »	122
I.1.2. Expressions des coefficients d'activité « apparents » et « vrais »	124
I.1.3. Nombre d'hydratation équivalent	126
I.2. Cas des solutions électrolytiques	127
I.2.1. Expressions des fractions molaires « apparentes » et « vraies » (convention symétrique)	128
I.2.2. Expressions des coefficients d'activité « apparents » et « vrais » (convention symétrique)	129
I.2.3. Application de la convention dissymétrique	130
I.3. Généralisation	134
I.4. Conclusions relatives à la partie chimique	134
II. PARTIE PHYSIQUE DU MODELE	135
II.1. Prise en compte des interactions de courte portée. Modèle UNIFAC	135
II.1.1. Expression des coefficients d'activités dans le modèle UNIFAC	136
II.1.2. Paramètres du modèle UNIFAC	138
II.1.2.1. Paramètres de structure	139
II.1.2.2. Paramètres d'interaction	139

II.2. Prise en compte des interactions de longue portée. Modèle PDH	142
II.2.1. Expression des coefficients d'activités par le modèle PDH	143
II.2.2. Adaptation du modèle PDH à la représentation des propriétés d'excès des solutions électrolytiques concentrées	144
II.2.3. Paramètres du modèle PDH	147
II.2.3.1. Constante diélectrique	147
II.2.3.2. Masse molaire moyenne	148
II.2.3.3. Distance minimale entre deux ions	148
II.3. Conclusions relatives à la partie physique	148
CONCLUSION	149
 CHAPITRE IV : APPLICATION DU MODELE D'HYDRATATION VARIABLE A LA REPRESENTATION DES PROPRIETES DES SOLUTIONS AQUEUSES NON ELECTROLYTIQUES	 151
INTRODUCTION	153
 I. LES SUCRES ET LES POLYOLS DANS L'EAU : PHENOMENE D'HYDRATATION	 154
 II. APPLICATION DU MODELE AUX SUCRES ET AUX POLYOLS	 158
II.1. Identification des paramètres et base de données expérimentales	160
II.1.1. Base de données expérimentales	161
II.1.2. Identification	162
II.1.2.1. Résultats	162
II.1.2.2. Discussion	170
II.1.2.2.1. Les nombres d'hydratation	170
II.1.2.2.2. Représentation des propriétés d'équilibre	172

II.2. Représentation des équilibres entre phases dans les solutions binaires	174
II.2.1. Equilibres liquide-vapeur	174
II.2.2. Equilibres solide-liquide	174
II.2.3. Interprétation des résultats	182
II.3. Représentation des propriétés dans des solutions ternaires ou mixtes	183
II.3.1. Application à des mélanges ternaires : eau-sucre-sucre, eau-sucre-polyol et eau-polyol-polyol	183
II.3.2. Représentation des propriétés d'activité de quelques produits alimentaires non électrolytiques	187
CONCLUSION	189
CHAPITRE V : APPLICATION DU MODELE D'HYDRATATION VARIABLE A LA REPRESENTATION DES PROPRIETES DES SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES OU MIXTES	191
INTRODUCTION	193
I. RESOLUTION DES EQUILIBRES MULTIPLES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES	195
I.1. Description de la méthodologie de résolution	195
I.2. Description de la base de données	197
I.3. Calcul des propriétés équivalentes	197
I.4. Calcul du pH, de la composition et des propriétés d'activité d'un mélange réel	204

II. REPRESENTATION DES PROPRIETES D'EQUILIBRE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES SIMPLES ET MIXTES	207
II.1. Description de l'hydratation ionique	208
II.2. Ajustement du modèle aux données expérimentales relatives aux solutions binaires	211
II.2.1. Base de données expérimentales	212
II.2.2. Paramètres non ajustables du modèle	216
II.2.2.1. Paramètres de structure des ions R_k et Q_k	216
II.2.2.2. Paramètres d'interactions entre les ions et les groupements fonctionnels des molécules organiques	217
II.2.3. Résultats de l'identification	218
II.2.3.1. Les constantes n et K	218
II.2.3.2. Les paramètres d'interactions ion-eau	218
II.2.3.3. Les paramètres d'interactions ion-ion	219
II.2.3.4. Discussion	228
II.2.3.4.1. Concernant les paramètres identifiés	228
II.2.3.4.2. Concernant les propriétés d'activité	228
II.3. Représentation de l'activité de l'eau dans des mélanges ternaires	230
II.3.1. Solutions d'électrolytes mixtes	230
II.3.2. Mélanges eau-électrolyte-composé neutre	231
II.4. Application du modèle au calcul du pH dans les solutions électrolytiques	234
CONCLUSION	237
CONCLUSION GENERALE	239
NOMENCLATURE	247

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	255
------------------------------------	------------

ANNEXES	277
----------------	------------

Introduction générale

La simulation des procédés et leur optimisation nécessitent la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges qui y sont mis en œuvre. Cette connaissance repose sur les mesures expérimentales de ces propriétés. Comme les mélanges contiennent souvent un nombre élevé de constituants, il est nécessaire que ces propriétés soient modélisées. C'est le champ d'étude de la thermodynamique appliquée qui permet, à partir d'une représentation moléculaire des corps purs et des mélanges, d'assurer la cohérence des données expérimentales et de garantir la robustesse de la représentation.

Jusqu'à présent, les outils de calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, ont été essentiellement développés pour traiter des procédés de l'industrie chimique ou pétrochimique. Ils restent cependant peu développés dans le secteur de l'industrie alimentaire et des biotechnologies dans lesquels développement et production requièrent une maîtrise toujours plus grande des procédés (formulation, transformation, conservation, etc.).

Parmi ses thèmes de recherche, le Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique de l'Université Blaise Pascal, développe des méthodes prédictives permettant d'accéder aux propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges rencontrés dans les industries alimentaire et biologique. Les mélanges traités sont des solutions aqueuses simples ou complexes, pouvant contenir des espèces tels que des sucres, des alcools, des polyols, des ions, des acides aminés, des molécules à propriétés d'arômes, des gaz dissous, etc., ainsi que des aliments.

La prédiction des propriétés thermodynamiques d'un mélange passe, la plupart du temps, par la connaissance des coefficients d'activités de ses constituants. Ces derniers permettent, en effet, de traduire l'écart à l'idéalité des solutions et d'accéder à l'ensemble des propriétés thermodynamiques (activité de l'eau, coefficient osmotique) et d'équilibres entre phase (équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-solide), à partir des relations générales de la thermodynamique.

Au laboratoire, un premier travail a déjà été mené par Achard (1992) pour sélectionner un modèle de solutions prédictif, qui soit capable de calculer les propriétés d'équilibre à partir de l'enthalpie libre d'excès des différents constituants du mélange, via

le coefficient d'activité. Ce modèle, appelé ULPDHS, est une méthode de contribution de groupes, composée du modèle UNIFAC modifié par Larsen *et al.* (1987), d'un terme de Pitzer basé sur la théorie de Debye-Hückel et d'un terme qui tient compte de la solvation des ions par les molécules d'eau. Le modèle ULPDHS a été appliqué avec succès à la représentation des propriétés d'équilibres de solutions aqueuses de sucres, de polyols ou d'électrolytes totalement ou partiellement dissociés. Toutefois, les performances de ce modèle ont été principalement observées lors de son application aux solutions diluées et restent limitées lorsque la concentration en soluté dans le mélange devient très importante (en première approximation $< 6 \text{ moles.kg}^{-1}$). Aussi, la démarche suivie dans ce travail, constitue une suite logique des travaux d'Achard (1992) et consiste à développer un modèle, qui découle du modèle ULPDHS et qui soit capable de représenter correctement les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses aussi bien diluées que concentrées.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique générale des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, en passant par les définitions du potentiel chimique, de la fugacité et du coefficient d'activité. Nous y abordons au passage, la question du choix d'un état de référence à partir duquel sont définies ces grandeurs thermodynamiques. Dans ce chapitre, nous définissons également la notion d'équilibre chimique, ainsi que la constante d'équilibre associée. Enfin, nous présentons les différentes propriétés physico-chimiques relatives aux équilibres entre phases.

Dans le deuxième chapitre nous passons en revue les différentes méthodes prédictives ou semi-prédictives qui ont été développées pour représenter les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges ; la représentation de ces derniers nécessite une description des forces moléculaires mises en jeu entre les différents constituants du mélange. Dans ce chapitre, les modèles de coefficients d'activité font l'objet d'une présentation plus détaillée.

Nous proposons dans le troisième chapitre un modèle de coefficient d'activité, à la fois physique et chimique, permettant de caractériser la non-idéalité des solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques, simples ou mixtes. La partie physique du modèle regroupe un modèle de contribution de groupes UNIFAC, tel qu'il a été modifié

par Larsen *et al.* (1987), qui tient compte des interactions de courte portée, avec un terme de Pitzer, basé sur la théorie de Debye-Hückel, qui tient compte des interactions de longue portée (électrostatiques) et qui s'applique seulement aux solutions électrolytiques. La partie chimique du modèle tient compte des interactions chimiques de courte portée, par un équilibre d'hydratation entre les molécules de soluté et l'eau comme solvant.

Le modèle développé est testé dans le quatrième chapitre sur des solutions aqueuses non électrolytiques. Cette démarche nécessite d'abord la construction d'une base de données expérimentales, relative à des mélanges concentrés, à partir des tables de la littérature ou des mesures expérimentales. Le travail de validation consiste ensuite, à analyser l'adéquation entre les résultats de la prédiction et les données expérimentales. Les propriétés d'équilibre utilisées pour valider le modèle sont les propriétés d'activité (activité de l'eau, coefficient d'activité du soluté) et les autres propriétés d'équilibres entre phases, telles que les températures d'ébullition et de congélation ainsi que la solubilité des solutés. La prédiction des propriétés d'activité de mélanges mixtes et de milieux alimentaires non électrolytiques, est également traitée.

Dans le cinquième chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques, dans des gammes étendues de concentration. La représentation de ces propriétés est assez délicate dans la mesure où peuvent intervenir différents types d'équilibres chimiques entre les espèces du mélange (dissociation simple ou multiple des électrolytes, hydratation des ions, complexation). Le modèle appliqué doit donc tenir compte de tous ces équilibres, de façon simple et automatique, pour représenter correctement les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques.

La méthodologie suivie, pour la résolution des équilibres de dissociation, simples et multiples, est proche de celle adoptée par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a). Elle permet d'accéder, entre autres, à une propriété physico-chimique très importante en ingénierie biologique qui est le pH. La prise en compte des équilibres d'hydratation chimique se fait de la même façon que dans les solutions aqueuses non électrolytiques ; elle doit concerner aussi bien les espèces chargées électriquement (ions) que les électrolytes non dissociés.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges

INTRODUCTION

La compréhension des équilibres de phases d'un mélange est délicate car elle nécessite, d'une part la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs qui le constituent et d'autre part, la représentation des grandeurs d'excès du mélange, étant donné que ce dernier est souvent non idéal.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons, tout d'abord, à l'étude des propriétés thermodynamiques des corps purs, en abordant une description des diagrammes de phases, suivie de l'étude de quelques transitions et d'une présentation de quelques propriétés, telles que la tension de vapeur ou les propriétés enthalpiques des corps purs. Les notions de potentiel chimique et de fugacité d'une espèce chimique monophasique pure seront également abordées, ainsi que la notion d'état de référence.

Nous étudierons ensuite les propriétés thermodynamiques des mélanges liquides, en généralisant tout d'abord la définition du potentiel chimique et de la fugacité d'un constituant d'une phase uniforme, et en introduisant ensuite les définitions de solution idéale, solution diluée et écart à l'idéalité, à l'aide de coefficients d'activité ; nous définirons à cette occasion les états de référence en solution.

Les équilibres chimiques seront également traités dans ce chapitre, en s'appuyant sur la définition de la constante d'équilibre associée à l'écriture d'une équation « bilan ».

Nous développerons finalement les relations thermodynamiques qui existent entre les grandeurs d'excès des mélanges et les propriétés d'équilibres entre phases qui permettent de caractériser la répartition des espèces dans les différentes phases d'un système.

Notons que la rédaction de cette partie bibliographique a été inspirée d'un ensemble d'ouvrages de thermodynamique (Roche *et al.*, 1990 ; Schuffenecker *et al.*, 1991 ; Vidal, 1997 ; Prausnitz *et al.*, 1999 ; etc.).

I. CONCEPTS DE BASE

I.1. SYSTEME THERMODYNAMIQUE

On appelle système thermodynamique, la quantité de matière et/ou d'énergie contenue dans une portion de l'univers délimitée par une enveloppe matérielle lui permettant, ou non, d'entretenir des échanges avec le reste de l'univers (le milieu extérieur).

Lorsque le système échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur, il est dit isolé. S'il n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur, il est dit fermé. Dans le cas contraire, si le système entretient des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur, il est dit ouvert. L'étude d'un système thermodynamique nécessite donc une parfaite connaissance de celui-ci et plus particulièrement de sa frontière. Notons que les systèmes les plus intéressants et les plus courants, compte tenu de leur applications pratiques (en biologie, en chimie, ...), restent les systèmes ouverts.

I.2. LES VARIABLES D'ETAT

L'état macroscopique d'un système thermodynamique est décrit par l'ensemble de ses variables thermodynamiques (température, pression, composition, enthalpie, entropie, etc.). Ces grandeurs, appelées variables d'état, ne sont pas toutes indépendantes et ne peuvent être définies que pour les systèmes homogènes. Les variables d'état peuvent être divisées en deux catégories : les variables extensives et les variables intensives.

I.2.1. Les variables extensives

Ce sont des variables ayant des propriétés additives, comme la masse et le volume d'un système. Ces variables ne peuvent caractériser qu'un système thermodynamique parfaitement défini, dans un état donné. Leurs valeurs sont proportionnelles à la taille du système, c'est-à-dire à la quantité de matière qui le constitue.

I.2.2. Les variables intensives

Ce sont des variables indépendantes de la taille du système thermodynamique. On cite par exemple : la pression, la température et le potentiel chimique. Elles sont dites intensives et sont des fonctions homogènes, à l'équilibre qui les caractérise, et isotropes dans le volume du système thermodynamique considéré.

La division des variables extensives précédentes par la quantité de matière (masse ou nombre de moles) permet d'obtenir des grandeurs spécifiques qui sont des variables intensives.

I.2.3. Etat d'équilibre thermodynamique

Un système est à l'état d'équilibre thermodynamique lorsqu'il ne subit aucun changement macroscopique et que ses variables d'état ne varient pas avec le temps ; ceci implique trois conditions simultanées :

- **l'équilibre thermique** : la température T doit être la même en tous les points ;
- **l'équilibre mécanique** : la pression P doit être la même en tous les points ;
- **l'équilibre chimique** : la composition ne varie pas avec le temps.

Cet état d'équilibre dépend des contraintes imposées au système. Si certaines de ces contraintes sont levées, le système évolue, à travers une suite d'états intermédiaires, vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution se traduit par une variation des propriétés du système et, en général, par des échanges énergétiques avec l'extérieur. On dit dans ce cas que le système subit une transformation.

I.3. LES FONCTIONS D'ETAT

On appelle fonction d'état toute grandeur qui dépend exclusivement des valeurs des variables d'état ; ce sont par exemple, l'énergie interne U , l'entropie S , l'enthalpie H et l'enthalpie libre G . Les valeurs des fonctions d'état ne dépendent que de l'état macroscopique du système, et la différentielle de toute fonction d'état est donc une différentielle totale exacte des variables d'état.

I.4. LES EQUATIONS D'ETAT

Lors des transformations subies par un système thermodynamique, les variables d'état, qui lui sont associées, ne varient pas de façon quelconque et sont reliées par des fonctions, appelées équations d'état, qui permettent de rendre compte, d'une façon approchée, du comportement thermodynamique du système.

Plus généralement, on appelle équation d'état d'un système thermodynamique donné, toute relation entre les conditions de température T et de pression P , la quantité de matière n et le volume V occupé par ce système. Cette relation peut être représentée à l'aide d'une expression mathématique :

$$E(T, P, V, n) = 0 \quad (I.1)$$

Les équations d'état permettent de calculer les propriétés physiques des systèmes thermodynamiques. Elles sont déterminées à partir d'études expérimentales.

I.5. NOTION DE PHASE

Un système thermodynamique est constitué par une phase unique lorsque toutes ses grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées spatiales ; on dit dans ce cas que le système est monophasique. Dans un tel système, l'état physique est unique : solide, liquide ou gaz.

Une phase est donc caractérisée par l'ensemble des grandeurs intensives du système monophasique. Lorsque ces grandeurs d'état ont chacune une même valeur en tout point du système, on dit que celui-ci est constitué d'une phase unique uniforme.

Un système polyphasique est un système hétérogène, constitué par plusieurs phases. Dans un tel système, une au moins des propriétés intensives (comme l'enthalpie spécifique, le volume molaire, ...) est une fonction discontinue des coordonnées spatiales.

II. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES CORPS PURS

Les systèmes rencontrés généralement dans les industries biologique et alimentaire sont souvent des mélanges de plusieurs constituants ; ces derniers ont un comportement thermodynamique différent lorsqu'ils sont dans le mélange et lorsqu'ils sont à l'état de corps purs. Pour pouvoir maîtriser le comportement des mélanges, il est donc indispensable de connaître et de comprendre les propriétés thermodynamiques des constituants à l'état de corps purs. A titre d'exemple, nous ne pouvons pas espérer calculer correctement les équilibres liquide-vapeur de mélanges si nous commettons une erreur sur les tensions de vapeurs des corps purs.

Dans cette partie, nous proposons un rappel sur les grandeurs relatives aux corps purs. Ces notions constitueront, en quelque sorte, une base de données permettant d'atteindre par la suite les propriétés thermodynamiques des mélanges.

II.1. CHANGEMENT D'ETAT D'UN CORPS PUR

Un corps pur, considéré comme un système thermodynamique constitué d'une seule espèce chimique, peut exister dans des états physiques différents : liquide, solide, gaz, vapeur ou supercritique, selon les conditions de température et de pression.

Ainsi, dans les conditions ambiantes, certains corps purs tels que l'eau et les solvants organiques (alcools, cétones, ...) sont sous forme liquide, les sucres et les sels se présentent sous forme solide, l'éthane et le méthane sont à l'état vapeur et l'air, l'oxygène, l'azote et le gaz carbonique sont à l'état supercritique si on définit celui-ci comme l'état du corps pur au dessus de la température critique. Ces états existent en théorie pour tous les corps purs. Mais pour certains, il est difficile de recréer les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de certaines phases.

En faisant varier les variables intensives température T et pression P , il est possible d'obtenir des états différents de la matière. La représentation graphique de la pression en fonction de la température, pour un corps pur donné, s'appelle diagramme de phases (figure I.1).

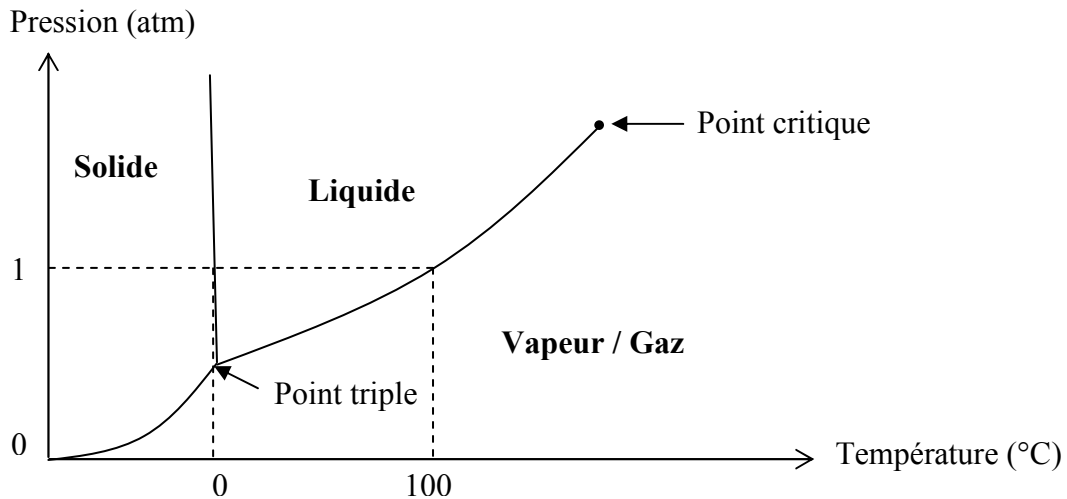


Figure I.1. Diagramme de phase d'un corps pur : l'eau.

Dans ce diagramme, chaque phase est séparée d'une autre par des courbes représentant un système biphasique. Les trois phases liquide, vapeur et solide peuvent coexister, en même temps, en un point appelé point triple, caractérisé par une température notée T_{tp} et une pression notée P_{tp} . Le point triple est défini comme le point d'intersection entre la courbe d'équilibre liquide-vapeur et la courbe d'équilibre liquide-solide.

Pour un corps pur, trois types de transitions de phases peuvent exister en fonction de T et P . La figure I.2 résume les diverses transformations d'un état à un autre :

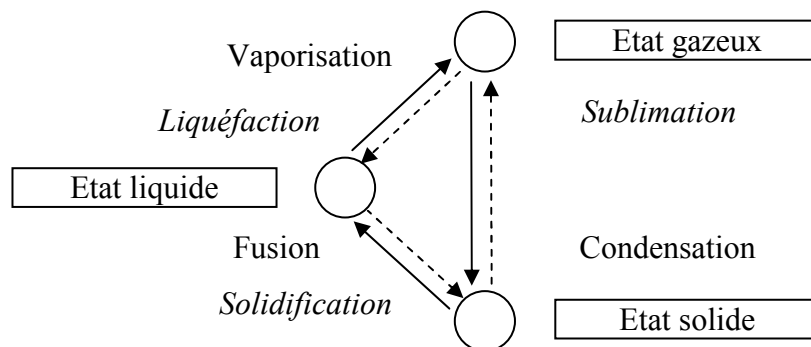


Figure I.2. Changements d'état d'un corps pur.

II.1.1. Transition solide-liquide (SL)

Elle se traduit par une fusion lorsque la température du système augmente, $T > T_m$ (T_m étant la température normale de fusion du corps pur), ou par une cristallisation (ou solidification) lorsque la température du système baisse ($T < T_m$). Notons que l'action de la pression est peu importante au cours de ces changements d'état, au moins en première approximation, dans un intervalle de quelques dizaines de bars.

II.1.2. Transition liquide-vapeur (LV)

Le changement d'un état liquide à un état vapeur s'appelle vaporisation et se produit lorsque la température du système augmente jusqu'à atteindre la température d'ébullition T_b , ou lorsque sa pression diminue jusqu'à la pression de vapeur saturante ou tension de vapeur du liquide P_i° . Le couple (T_b, P_i°) définit un point d'ébullition. La courbe qui représente l'évolution de ces deux états (LV) ne se prolonge pas indéfiniment et est limitée par le point critique.

II.1.3. Transition solide-vapeur (SV)

Le passage direct de l'état solide à l'état vapeur s'appelle sublimation. Dans le chemin inverse, on dit qu'il y a condensation. La pression correspondant à la courbe solide-vapeur est appelée tension de vapeur du solide. Cependant, celle-ci est généralement faible à température ambiante si bien qu'elle peut être très souvent négligée.

II.2. TENSION DE VAPEUR D'UN CORPS PUR LIQUIDE

II.2.1. Equation de Clausius-Clapeyron

L'application de la condition d'équilibre liquide-vapeur (égalité des potentiels chimiques des phases) permet d'établir la relation de Clapeyron, en tenant compte des variations d'enthalpie et d'entropie qui accompagnent le transfert de matière de la phase liquide à la phase vapeur :

$$\frac{d(\ln P_i^o)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta h_v}{R(\Delta Z_v)} \quad (I.2)$$

Δh_v représente l'enthalpie de vaporisation, et correspond à la différence d'enthalpie du corps à $T=T_b$ entre les états vapeur et liquide. ΔZ_v est la différence entre les facteurs de compressibilité de la vapeur et du liquide en équilibre.

La relation de Clapeyron permet de représenter de façon très correcte l'évolution de la tension de vapeur sur un intervalle de température étendu (plus de 100°C). Toutefois, il s'agit d'une équation différentielle dont l'intégration requiert la connaissance de quelques grandeurs physiques, telle que l'enthalpie de vaporisation, qui ne sont pas souvent disponibles dans la littérature. Son application se fait donc à l'aide d'hypothèses restrictives, et aboutit à des corrélations empiriques. En supposant que le rapport $(\Delta h_v / \Delta Z_v)$ est constant, l'intégration de l'équation de Clapeyron conduit à une expression générale simple :

$$\log_{10} P_i^o = A + \frac{B}{T} \quad (I.3)$$

Les valeurs de A et B sont considérées comme des paramètres ajustés sur les données expérimentales et peuvent dépendre du domaine de température considéré.

II.2.2. Equation d'Antoine

A condition de se limiter à un domaine relativement étroit, l'équation semi-empirique d'Antoine :

$$\log_{10} P_i^o = A - \frac{B}{C + T} \quad (I.4)$$

permet d'étendre le domaine de précision de l'équation de Clapeyron sur un intervalle de température plus important. La tension de vapeur est exprimée en mmHg, la température T en Kelvin et les paramètres A, B et C sont des constantes spécifiques à la substance considérée. Pour l'eau, ces constantes valent : $A=18,3036$; $B=3816,44$ et $C=-46,13$.

Il faut noter que les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient selon les auteurs (Boublik *et al.*, 1984 ; Reid *et al.*, 1987 ; Yaws et Yang, 1989).

II.2.3. Equation de Frost-Kalkwarf

$$\ln P_i^o = A - \frac{B}{T} - C \ln T + D \frac{P_i^o}{T} \quad (I.5)$$

Les paramètres de cette relation, liés en principe à ceux de l'équation d'état de van der Waals et à la chaleur de vaporisation, sont déterminés par régression sur des données expérimentales. Le fait que cette équation ne soit explicite ni en pression ni en température est un inconvénient mineur.

II.2.4. Equation de Cox

Cette équation ne comporte que trois paramètres qui doivent être déterminés à partir de données expérimentales. Elle suppose également connue la température d'ébullition T_b , à la pression atmosphérique P_0 . Elle s'écrit :

$$\ln \frac{P_i^o}{P_0} = \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \exp(A_0 + A_1 T + A_2 T^2) \quad (I.6)$$

II.2.5. Equation de Wagner

La précision avec laquelle des données expérimentales peuvent être interpolées par diverses expressions a été étudiée par Ambrose (1978). Compte tenu du nombre de paramètres qui doivent être déterminés, la préférence est donnée à l'expression proposée par Wagner (1973) :

$$\ln \frac{P_i^o}{P_C} = \frac{T_C}{T} (A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6) \quad \text{avec } \tau = 1 - \frac{T}{T_C} \quad (I.7)$$

Cette corrélation fournit, en effet, les résultats les plus précis sur un intervalle de température important dont la borne supérieure correspond au point critique. Les valeurs numériques des paramètres sont proposées dans l'ouvrage de Reid *et al.* (1987). D'autres

corrélations de tension de vapeur, plus simples, sont publiées dans l'ouvrage de Lide (2003) pour différents composés.

Il existe également des formules d'estimation des tensions de vapeur par des corrélations basées sur la théorie cinétique ou sur les méthodes de contribution de groupes (Abrams *et al.*, 1974 ; Jensen *et al.*, 1981 ; Yair et Fredenslund, 1983 ; Vetere, 1988). La tension de vapeur des liquides peut également être estimée avec les équations d'état, mais la précision des résultats obtenus dans ce cas est moins bonne qu'avec les corrélations citées précédemment.

Plus récemment, certains auteurs ont utilisé de nouvelles méthodes, basées sur l'utilisation d'informations liées à la structure chimique du corps pur, pour prédire la tension de vapeur. Citons, comme exemple, les méthodes numériques QSPR (Quantitative Structure-Property Relations), développées par Katritzky *et al.* (1998), Goll et Jurs (1999), Chalk *et al.* (2001), Yaffe et Cohen (2001) et Godavarthy *et al.* (2006).

II.3. PROPRIETES ENTHALPIQUES D'UN CORPS PUR

L'enthalpie H , l'entropie S , l'énergie interne U et l'enthalpie libre G , sont des fonctions extensives dont la connaissance permet de connaître l'état d'un système thermodynamique. Ces fonctions sont d'ailleurs souvent désignées comme « potentiels thermodynamiques ». Il est donc essentiel de connaître leur variation en fonction des propriétés du système.

Jusqu'à présent, la variation de l'enthalpie d'un corps pur a toujours été évaluée par rapport à une origine arbitraire. Cette origine peut être l'enthalpie à l'état standard, à la température de 0K et l'on considère alors la différence $h(T) - h^0(T_0)$.

La littérature fournit les valeurs des propriétés thermodynamiques, telles que la capacité calorifique molaire, l'entropie et l'enthalpie, d'un grand nombre de corps purs, comme l'eau et les fluides, à l'état standard (Lide, 2003). Ces propriétés sont souvent fournies pour un ensemble de températures et de pressions.

II.3.1. Etat standard d'un corps pur

Par définition, on appelle état standard d'un corps pur, dans une phase donnée, à la température T , l'état physique de la même phase de ce corps, à cette température, mais sous la pression standard $P_0 = 1 \text{ bar}$.

Cet état peut être hypothétique. En effet, si l'on étudie par exemple la vapeur d'eau, à 300 K et sous 0,03 bar, l'état standard de l'eau est l'état de la vapeur d'eau, à la température de 300 K et sous pression de 1 bar ; c'est bien un état hypothétique puisque l'eau dans ces conditions est liquide. Pour tenir compte de cette réalité, on attribue un rôle particulier à l'état stable du corps pur dans les conditions standard (P_0, T), et on parle dans ce cas d'état de référence. Par exemple, pour les éléments tels que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, qui sont gazeux à T et P ambiantes, l'état de référence qui sera adopté est celui du gaz parfait ; pour le carbone et le phosphore, on choisit l'état solide et il est alors nécessaire de préciser sous quelle forme se trouve le solide (graphite pour le carbone, solide rouge pour le phosphore) ; enfin pour d'autres éléments, c'est l'état liquide qui sert de référence (bromine, mercure, etc.).

II.3.2. Variation de l'enthalpie avec P et T

Les variations d'enthalpie correspondent aux quantités de chaleur reçues ou fournies par un système thermodynamique au cours des transformations qu'il subit.

Pour des conditions de température et de pression différentes de celles de la référence enthalpique, le calcul de $h(T, P)$ des corps purs est réalisé à partir de la connaissance des capacités calorifiques C_p^V , C_p^L ou C_p^S suivant l'état physique des composés. Dans le cas où seules les propriétés relatives aux états gaz, liquide et supercritique importent, les calculs de $h(T, P)$ peuvent être effectués à partir des équations d'état et de la connaissance du C_p état gaz parfait du composé. Si la variation de température entraîne une transition de phase (condensation, vaporisation, formation d'un complexe) ou une réaction chimique, alors il faut faire intervenir la chaleur « latente » attachée à ce changement de phase ou à la chaleur de réaction.

Nous proposons ici les expressions simplifiées des enthalpies et entropies molaires de gaz parfaits et de liquide ou solide « idéal » :

Gaz parfait

$$h_i^V(T) - h_i^{0,V}(T_0) = \Delta h_i^V = \int_{T_0}^T C_{p_i}^V dT \quad (I.8)$$

$$s_i^V(T, P) - s_i^{0,V}(T_0, P_0) = \Delta s_i^V = \int_{T_0}^T C_{p_i}^V \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad (I.9)$$

Liquide ou solide « idéal » : les propriétés thermiques sont indépendantes de la pression,

$$h_i^{L,S}(T) - h_i^{0,L,S}(T_0) = \Delta h_i^{L,S} = \int_{T_0}^T C_{p_i}^{L,S} dT \quad (I.10)$$

$$s_i^{L,S}(T) - s_i^{0,L,S}(T_0) = \Delta s_i^{L,S} = \int_{T_0}^T C_{p_i}^{L,S} \frac{dT}{T} \quad (I.11)$$

Dans le cas où les ΔC_{p_i} sont indépendantes de la température, nous obtenons :

$$\Delta h_i^{V,L,S} = C_{p_i}^{V,L,S} (T - T_0) \quad \text{Gaz, liquides, solides} \quad (I.12)$$

$$\Delta s_i^V = C_{p_i}^V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Gaz parfait} \quad (I.13)$$

$$\Delta s_i^{L,S} = C_{p_i}^{L,S} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \text{Liquides et solides} \quad (I.14)$$

III. POTENTIEL CHIMIQUE

Lorsque la composition d'un système monophasique varie suite à une transition de phase ou à une réaction chimique, les variables intensives (température T et pression P) ne suffisent plus pour décrire l'état du système. Il faut dans ce cas ajouter de nouvelles variables qui déterminent sa composition. Il en résulte l'introduction de la fonction de Gibbs et le concept de potentiel chimique.

III.1. FONCTION DE GIBBS

Pour résoudre les problèmes thermodynamiques liés aux équilibres entre phases, Gibbs a introduit le concept de potentiel chimique, à partir d'une fonction d'état G , qui dépend de la température T , de la pression P et de la composition n_i : $G(T, P, n_i)$. Si les paramètres T , P et n_i varient, alors G varie de dG de sorte que :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I.15)$$

Les dérivées partielles $(\partial G / \partial T)_{P, n_i}$ et $(\partial G / \partial P)_{T, n_i}$ s'identifient respectivement à l'opposé de l'entropie et au volume du système :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (I.16)$$

III.2. EXPRESSION GENERALE DU POTENTIEL CHIMIQUE

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i , d'un système monophasique, est défini comme étant la grandeur molaire associée à la fonction G de Gibbs :

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (I.17)$$

Le potentiel chimique est identique à l'enthalpie libre molaire partielle $\bar{g}_i$ de chaque constituant i du système ; il traduit l'effet que produit, sur l'enthalpie libre du système, l'apport ou le retrait d'une certaine quantité de i .

La différentielle exacte dG , donnée par l'expression I.15, peut alors s'écrire :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.18)$$

Lorsque T et P sont maintenues constantes, la variation élémentaire de G se réduit à :

$$(dG)_{T, P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.19)$$

III.3. POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CORPS PUR MONOPHASIQUE

Un corps pur monophasique est un cas particulier dans lequel la notion de grandeur molaire partielle est remplacée par celle de grandeur molaire. L'expression I.17 devient dans ce cas :

$$\mu_i^0 = g_i^0 = \frac{G_i^0}{n_i} \quad (\text{I.20})$$

où n_i représente le nombre de moles du corps pur i .

D'un point de vue purement formel, le recours aux propriétés enthalpiques présente certains inconvénients : l'enthalpie libre molaire n'est calculable que par rapport à une origine arbitraire. Il est donc nécessaire de recourir à une autre relation pour exprimer l'enthalpie libre molaire d'un constituant.

Pour les gaz parfaits, il existe une relation simple entre pression et enthalpie libre molaire :

$$g_i^0(T, P) = g_i^0(T, P_0) + R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I.21})$$

P_0 est la pression standard du corps pur (gaz parfait).

Le potentiel chimique du gaz parfait s'écrit donc :

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P_0) + R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I.22})$$

où $\mu_i^0(T, P_0)$ représente le potentiel chimique standard du gaz parfait pur à la température T et à la pression standard P_0 .

Dans le cas d'un gaz réel formé par un seul type d'espèce chimique, il y a en général interaction entre les constituants. Pour exprimer le potentiel chimique des gaz réels d'une façon identique aux gaz parfaits, Lewis (1923) a proposé de représenter l'enthalpie libre à l'aide d'une propriété auxiliaire, la fugacité, notée f , fonction de la température T , de la pression P et de la composition $\{n_i\}$:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R T \ln \left(\frac{f}{P_0} \right) \quad (I.23)$$

En fait, pour un gaz réel, la fugacité joue le rôle que joue la pression pour un gaz parfait ; l'analogie sera précisée en complétant la définition par la condition limite :

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad P \rightarrow 0 \quad (I.24)$$

Le rapport f/P est appelé coefficient de fugacité, et noté ϕ ; c'est un nombre sans dimension.

Pour un corps pur, sous faible pression, la fugacité est numériquement voisine de la pression en phase vapeur, ou de la tension de vapeur en phase liquide.

III.4. CHOIX DES ETATS DE REFERENCE

Le concept d'état de référence ER a été introduit pour décrire le potentiel chimique d'un corps pur i dans une phase donnée (gaz, liquide ou solide). Les paramètres physiques qui peuvent faire varier l'état d'un corps pur sont généralement la pression et la température.

Le choix de l'état de référence est entièrement libre et comporte :

- une température T ; il s'agit généralement de la température à laquelle on effectue l'étude,
- une pression qui correspond toujours à la pression standard P_0 ($P_0 = 1 \text{ bar}$),
- l'état physique du corps pur considéré (gaz, liquide ou solide). Celui-ci peut se faire de deux manières : soit on choisit le même état physique pour tous les composés, soit on considère pour chacun d'eux l'état physique où le corps existe réellement dans les conditions de température et de pression de référence.

Nous appellerons par la suite « état de référence » : la température de référence $T_0 = 298,15\text{ K}$ et la pression de référence $P_0 = 1\text{ bar}$; le choix de l'état physique du corps pur sera celui où le corps est le plus stable à T_0 et P_0 .

IV. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS

La majorité des produits biologiques et alimentaires sont assimilés à des mélanges liquides, plus ou moins complexes, composés principalement d'eau et d'autres constituants divers et variés de par leur nombre et leur nature. Ces constituants peuvent, en effet, avoir des tailles moléculaires différentes (acides organiques et minéraux, acides aminés, protéines...), être à l'état liquide (alcools, polyols...), solide (sucres, sels...) ou gaz (composés aromatiques volatils...), à l'état corps pur à la température et la pression de la solution ; ils peuvent également être chargés ou neutres.

Par ailleurs, le comportement thermodynamique des solutions est très différent de celui des corps purs. Il convient donc d'examiner dans quelle mesure les méthodes appliquées aux corps purs peuvent être transposées à ces systèmes.

IV.1. DEFINITION D'UNE SOLUTION

Une solution est un mélange particulier qui contient un constituant liquide, largement majoritaire, appelé solvant, et un ou plusieurs corps, plus ou moins dissous, appelés solutés. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses.

IV.2. ECHELLE DE COMPOSITION D'UNE SOLUTION

Une solution doit pouvoir être définie quantitativement ; pour ce faire, on utilise souvent les termes « dilué » (quantité assez faible de soluté) et « concentré » (quantité assez importante de soluté) pour décrire les proportions relatives des espèces présentes dans une solution. Cependant, ces termes restent vagues pour servir de base de calcul. Pour

exprimer d'une façon plus précise la composition d'une solution, on a recours à des définitions qui mettent en rapport numérique la quantité de soluté et celle de solvant.

Il faut noter, cependant, que la caractérisation de la composition des solutions varie d'un domaine à un autre ; en chimie par exemple, on adopte souvent la fraction molaire pour établir des modèles thermodynamiques, alors qu'en biologie (microbiologie, biochimie) on emploie plus les concentrations molaires ou massiques. Cette caractérisation dépend également des types de mélanges; il convient mieux, par exemple, d'employer la molalité pour caractériser les solutions ioniques.

IV.2.1. Les fractions

La fraction molaire x_i , ou titre en mole, d'un constituant i , dans un mélange monophasique, est exprimée par le rapport :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i = 1 \quad (\text{I.25})$$

n_i étant le nombre de moles du constituant i (mole).

On adopte souvent une règle usuelle, qui consiste à noter la fraction molaire d'un constituant liquide ou solide par x_i et celle d'un constituant gazeux par y_i .

La fraction massique w_i , ou titre en masse, d'un constituant i dans un mélange monophasique, est exprimée selon la relation :

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum_j n_j M_j} = \frac{x_i M_i}{\sum_j x_j M_j} \quad \text{avec} \quad \sum_i w_i = 1 \quad (\text{I.26})$$

où M_i est la masse molaire (kg.mole^{-1}) du constituant i .

La fraction volumique v_i , ou titre en volume, d'un constituant i dans un mélange monophasique, est donnée par cette expression :

$$v_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j} \quad \text{avec} \quad \sum_j v_j = 1 \quad (\text{I.27})$$

v_i représente le volume occupé par le constituant i dans le mélange monophasique.

L'intérêt des expressions I.25, I.26 et I.27 tient au fait qu'elles sont sans dimension. Les concentrations

La concentration en quantité de matière c_i , ou molarité, d'un constituant i est définie comme le nombre de moles de ce constituant par unité de volume :

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i \rho_{\text{mix}}}{\sum_j n_j M_j} = \frac{x_i \rho_{\text{mix}}}{\sum_j x_j M_j} \quad (\text{I.28})$$

V est le volume total de la solution et ρ_{mix} la masse volumique du mélange (kg.m^{-3}). La concentration c_i s'exprime en mole.m^{-3} lorsque les masses molaires sont en kg.mole^{-1} .

La masse volumique du mélange varie avec la température et par conséquent la concentration molaire dépend de la température, ce qui constitue le principal désavantage de cette grandeur. Elle est néanmoins très utilisée en biologie pour exprimer les concentrations des différents constituants d'un milieu.

La concentration en masse d'un constituant i d'un mélange monophasique est définie par le rapport :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (\text{I.29})$$

La molarité et la concentration massique font intervenir le volume total V de la solution. Il est donc nécessaire de savoir représenter les variations de la masse volumique avec la composition du mélange, pour utiliser correctement ces grandeurs.

IV.2.2. La molalité

La molalité est une variable de composition usuelle en chimie des solutions : c'est le nombre de moles n_i d'un soluté i en solution aqueuse pour 1 kg de solvant :

$$m_i = \frac{n_i}{n_s M_s} = \frac{x_i}{x_s M_s} \quad (\text{I.30})$$

où n_s est le nombre de moles du solvant s (mole) et M_s sa masse molaire (kg.mole^{-1}).

Dans le cas où plusieurs solvants existent dans le même mélange, le calcul de la molalité d'un solvant peut être réalisé en utilisant la masse molaire moyenne du mélange de solvants :

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_i M_i \quad (I.31)$$

où N_s est le nombre de solvants et α_i désigne la proportion molaire de chacun des solvants.

$$\alpha_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{N_s} x_j} \quad (I.32)$$

Ainsi on a :

$$m_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{N_s} n_j M_j} = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{N_s} x_j M_j} \quad (I.33)$$

Du fait de cette diversité dans la caractérisation de la composition des mélanges, il convient de passer aisément d'une grandeur à une autre et d'appliquer correctement les règles de conversion. Nous avons regroupé dans l'annexe 1, les diverses formules de conversion utilisées dans cette étude.

IV.3. GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES EN PHASE HOMOGÈNE (RELATION D'EULER)

Dans un mélange contenant plusieurs espèces chimiques différentes, on pourrait considérer que chaque constituant contribue de façon indépendante à la propriété de l'ensemble. Ainsi, si on mélange deux liquides purs miscibles 1 et 2, le volume total de la solution serait la somme des volumes des deux liquides mélangés.

$$V = V_1 + V_2 \quad (I.34)$$

La formation d'un mélange quelconque n'obéit pas nécessairement à cette règle. Ceci est dû, d'une part aux interactions moléculaires qui apparaissent entre les composés

de natures différentes, et d'autre part au fait que l'opération de mélange, étant irréversible, ne permet pas d'envisager des règles d'additivité simples pour des grandeurs telles que l'entropie ou l'enthalpie libre.

Si nous considérons, par exemple, un système eau-éthanol, le mélange d'une mole d'eau (18 cm³ à l'état pur) avec une mole d'éthanol (58 cm³ à l'état pur) produit une solution dont le volume n'est que de 74,4 cm³, soit un déficit de près de 1,6 cm³. Cette différence est attribuée aux interactions moléculaires (forces de van der Waals) entre les deux constituants.

Il est donc essentiel au niveau de cette étude, de définir de manière plus correcte les contributions effectives des constituants aux propriétés du mélange comme étant des grandeurs molaires partielles. Ces grandeurs sont bien sûr liées à la nature de chaque constituant, à la composition du mélange et sont également fonction de la température et de la pression.

En prenant par exemple le volume, nous définirons le volume molaire partiel $\bar{v}_i$ du constituant i dans le mélange par la relation :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.35})$$

Il s'agit de la variation du volume du mélange provoquée par l'addition d'un constituant i . Toutes les autres conditions (température, pression, quantité des autres constituants) sont maintenues constantes. Si on multiplie, par la suite, la quantité de chaque constituant $\{n_j\}$ par un rapport constant λ , les grandeurs extensives sont multipliées par ce même facteur :

$$V(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = \lambda V(n_1, n_2, \dots) \quad (\text{I.36})$$

Le volume du mélange résulte ainsi d'une simple sommation :

$$V = \sum_i n_i \bar{v}_i \quad (\text{I.37})$$

Si le mélange se réduit à un corps pur (la fraction molaire du constituant i tend vers 1), alors le volume molaire partiel devient le volume molaire partiel de i dans l'état de référence.

$$\text{Si } x_i \rightarrow 1 \quad \text{alors} \quad \bar{v}_i \rightarrow v_i^0 \quad (\text{I.38})$$

Inversement, si la fraction molaire du constituant i tend vers 0, alors le volume molaire partiel devient le volume molaire partiel de i dans l'état de « dilution infinie ».

$$\text{Si } x_i \rightarrow 0 \quad \text{alors} \quad \bar{v}_i \rightarrow v_i^\infty \quad (\text{I.39})$$

On observe généralement dans ces conditions que les grandeurs molaires partielles, relatives aux constituants d'un mélange, diffèrent des propriétés du constituant à l'état pur. En effet, en milieu dilué l'environnement moléculaire est totalement différent de celui qui existait pour le corps pur.

La relation I.37 est connue sous le nom de relation d'Euler ; elle est applicable à toute autre grandeur extensive d'un système monophasique (enthalpie, entropie, enthalpie libre). On peut alors exprimer ces grandeurs sous la forme :

$$H = \sum_i n_i \bar{h}_i \quad S = \sum_i n_i \bar{s}_i \quad G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{I.40})$$

où

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \bar{s}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{I.41})$$

Ces grandeurs désignent respectivement l'enthalpie molaire partielle, l'entropie molaire partielle et le potentiel chimique du système monophasique.

IV.4. POTENTIEL CHIMIQUE D'UN CONSTITUANT D'UN MELANGE

IV.4.1. Définition

Dans le cas des mélanges, le potentiel chimique est défini comme la contribution de chaque constituant i , à l'enthalpie libre du mélange :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (\text{I.42})$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre (relation I.18) s'écrit ainsi :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.18)$$

IV.4.2. Condition d'équilibre entre phases

Si on considère, par exemple, un mélange réparti entre deux phases liquide et solide ; à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant i a la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (I.43)$$

Cette condition se généralise évidemment au cas où le système se répartit entre plus de deux phases.

IV.4.3. Relation de Gibbs-Duhem

D'après la relation I.40, on a :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.44)$$

soit avec la relation I.18 :

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (I.45)$$

Si T et P sont fixées, ce qui arrive fréquemment, cette relation se réduit à :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (I.46)$$

Cette expression traduit le fait que dans un système uniforme, les potentiels chimiques ne sont pas indépendants ; leurs variations avec la composition sont liées par la relation précédente, dite relation de Gibbs-Duhem.

Pour un système binaire, à deux constituants 1 et 2, la relation I.46 s'écrit :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (I.47)$$

ou, en fonction des fractions molaires :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (I.48)$$

Cette relation se généralise sous la forme $\sum_i x_i d\mu_i = 0$ qui est équivalente à la relation de Gibbs-Duhem.

IV.4.4. Variation du potentiel chimique avec P et T

Les potentiels chimiques des constituants d'un mélange dépendent de la pression et de la température :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i \quad (I.49)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j} = -\bar{s}_i \quad (I.50)$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (I.51)$$

Ces relations montrent que les grandeurs molaires partielles, correspondant aux propriétés du mélange, déterminent les variations des potentiels chimiques avec la température et la pression, et ont donc un rôle important dans l'évaluation des équilibres.

IV.5. FUGACITE D'UN CONSTITUANT D'UN MELANGE

IV.5.1. Définition

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i dans un mélange est une grandeur thermodynamique qui permet de caractériser la non idéalité de ces systèmes par le biais d'une grandeur intensive, ayant la dimension d'une pression, appelée fugacité f_i :

$$d\mu_i = R T d \ln f_i \quad (I.52)$$

f_i est définie comme une pression effective et elle est fonction de T , P et de la composition.

Pour calculer cette grandeur, il faut tout d'abord définir un état de référence pour exprimer μ_i^0 et f_i^0 , et ensuite développer des expressions pour f_i selon l'état physique de l'espèce considérée (gaz, liquide ou solide).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (I.53)$$

μ_i^0 et f_i^0 sont fixés arbitrairement et correspondent aux valeurs de μ_i et f_i à l'état de référence corps pur à T et P du système.

On notera également que l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entre phases entraîne celle des fugacités. Ainsi, pour un mélange réparti entre deux phases liquide et solide, on écrira :

$$R T \ln \frac{f_i^S}{f_i^L} = \mu_i^S - \mu_i^L \quad (I.54)$$

IV.5.2. Variation de la fugacité avec P et T

A partir des définitions précédentes de la fugacité et de la variation du potentiel chimique avec la pression et la température, on en déduit les expressions suivantes :

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, \bar{X}} = \frac{\bar{v}_i}{R T} \quad (I.55)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, \bar{X}} = - \frac{\bar{h}_i - h_i^0}{R T^2} \quad (I.56)$$

où h_i^0 est l'enthalpie de référence du constituant i.

Enfin, la relation de Gibbs-Duhem peut s'appliquer à la fugacité :

$$\sum_i x_i (d \ln f_i)_{T, P} = 0 \quad (I.57)$$

IV.5.3. Choix de l'état physique de référence

La base de la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions repose sur le choix d'un état de référence ER pour chacun des constituants de la solution. En ce qui concerne la température et la pression, il n'y a pas de difficultés particulières, mais il en est autrement pour le choix de l'état physique de référence du composé. Il peut, en effet, s'agir d'un état physique corps pur solide, liquide ou gazeux. Une exception est faite, toutefois, pour les espèces ioniques, puisque les ions n'existent jamais purs et sont toujours associés aux ions de charge opposée ; il convient alors, pour ces espèces, de choisir un ER à dilution infinie.

D'une manière générale, le choix de l'ER est arbitraire et peut être effectué indépendamment pour chacun des composés du système. Nous présentons ici, les principaux ER utilisés selon l'état physique des composés, dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange.

- **Corps purs liquides** : lorsque le corps existe réellement à l'état liquide à T et P, il est naturel de choisir l'ER corps pur liquide à T et P.
- **Corps purs gaz** : lorsque le corps existe réellement à l'état gaz à T et P, on adopte alors pour ce constituant l'ER corps pur liquide à T et P, bien que celui-ci corresponde à des conditions physiquement irréalisables.
- **Corps pur solide ou supercritique** : lorsque le corps existe réellement à l'état solide à T et P, alors il peut exister plusieurs ER envisageables pour ce constituant. Les deux ER principaux qu'on rencontre souvent sont l'ER corps pur liquide, hypothétique ou non, à T et P, et l'ER à dilution infinie, utilisé principalement pour les solutions électrolytiques.

IV.6. SOLUTION IDEALE (LOI DE RAOULT)

En 1923, Lewis a défini la solution idéale comme un modèle de solution dans lequel tous les constituants ont une fugacité proportionnelle à leur fraction molaire x_i , à température et à pression données :

$$\frac{f_i^{\text{id}}}{x_i} = C^{\text{te}} \quad (\text{I.58})$$

Si la fraction molaire tend vers 1, la fugacité du mélange sera réduite alors à celle du corps pur :

$$f_i^{\text{id}} = f_i^0 x_i \quad (\text{I.59})$$

où f_i^{id} désigne la fugacité du composé i dans la solution idéale et f_i^0 celle du composé i à l'état corps pur. Cette relation est connue sous le nom de loi de Raoult.

Dans ce cas, nous pouvons écrire l'enthalpie libre du mélange idéal comme suit :

$$G^{\text{id}} = \sum_i n_i \mu_i^0 + R T \sum_i n_i \ln \frac{f_i^{\text{id}}}{f_i^0} = \sum_i n_i \mu_i^0 + R T \sum_i n_i \ln x_i \quad (\text{I.60})$$

L'entropie dans un mélange idéal ne dépend également que de la quantité et de la concentration des constituants (l'enthalpie du mélange est considérée nulle) :

$$S^{\text{id}} = \frac{H^{\text{id}} - G^{\text{id}}}{T} = \sum_i n_i \mu_i^0 - R \sum_i n_i \ln x_i \quad (\text{I.61})$$

Ces termes traduisent l'irréversibilité du processus de mélange qui entraîne constamment une augmentation d'entropie et une diminution d'enthalpie libre (figure I.3).

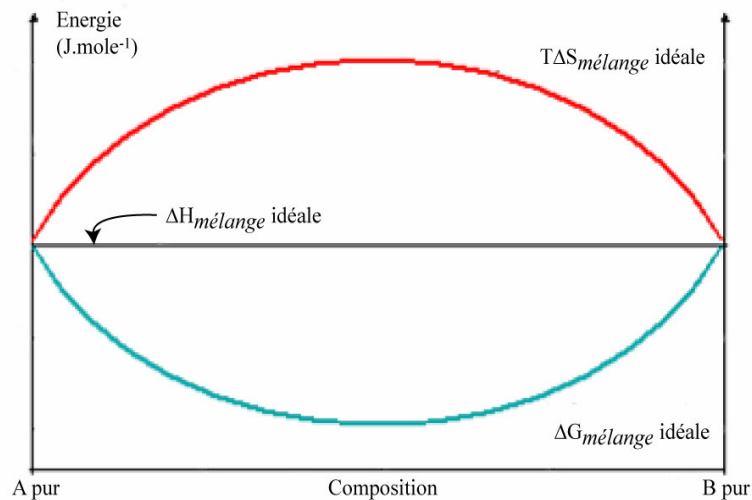


Figure I.3. Variation de l'enthalpie, de l'énergie libre de mélange et de l'entropie au cours d'un mélange idéal de deux composés purs A et B.

Par définition, le mélange de gaz parfaits est un mélange idéal, puisque les interactions moléculaires sont nulles. Ceci peut être également le cas des solutions diluées, où la concentration en soluté est limitée et les interactions intermoléculaires presque nulles.

IV.7. SOLUTIONS DILUEES (LOI DE HENRY)

Les solutions diluées se comportent d'une façon proche des solutions idéales, on dit qu'elles ont un comportement quasi-idéal. En effet, la forte dilution entraîne l'éloignement des molécules de soluté les unes des autres et minimise ainsi leurs interactions.

Dans de telles solutions, on considère que lorsque $x_s \rightarrow 1$ et $x_i \rightarrow 0$, la composition du mélange tend vers celle du solvant pur et n'est plus influencée par la présence des faibles quantités de soluté. Par conséquent, le comportement du solvant, présent en quantité prédominante, sera décrit par la loi de Raoult et on adoptera comme état de référence pour celui-ci, l'état corps pur liquide, à T et P du mélange. Quant au soluté, son comportement sera décrit par la loi de Henry: l'état de référence adopté sera l'état infiniment dilué, identifié par l'exposant « ∞ ».

A dilution infinie, la fugacité f_i^∞ du soluté i est nulle et on définit alors comme fugacité de référence, la « constante de Henry », selon la relation :

$$H_{x,i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) \quad (I.62)$$

La constante de Henry a la dimension d'une pression et la signification d'une fugacité ; elle dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la nature des solvants.

Les solutions diluées sont donc gouvernées par deux lois limites qui règlent la répartition des constituants entre les deux phases (solvant et soluté) : la loi de Raoult qui décrit le comportement du solvant et la loi de Henry qui décrit celui du soluté.

IV.8. ECART A L'IDEALITE D'UNE SOLUTION (SOLUTIONS REELLES)

Les milieux biologiques et alimentaires s'écartent des solutions idéales car ils ont souvent un comportement non idéal, dû à l'existence d'interactions moléculaires entre les constituants. L'étude expérimentale des mélanges a permis, d'ailleurs, de constater des écarts, plus ou moins importants, entre les termes qui décrivent le mélange réel et ceux du mélange idéal. Le concept de solution idéale ne constitue donc qu'une étape préliminaire dans l'évaluation des propriétés d'un mélange ; la réalité est plus complexe.

IV.8.1. Les grandeurs d'excès

Les termes qui décrivent les écarts à l'idéalité sont, quand il s'agit de propriétés extensives, appelés « grandeurs d'excès ». Ceci permet de définir le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'enthalpie libre d'excès et l'entropie d'excès :

$$V^E = V - V^{id} \quad (I.63.a)$$

$$H^E = H - H^{id} \quad (I.63.b)$$

$$G^E = G - G^{id} \quad (I.63.c)$$

$$S^E = S - S^{id} \quad (I.63.d)$$

Bien entendu, il existe les mêmes relations entre ces grandeurs extensives qu'entre les propriétés thermodynamiques dont elles sont dérivées ; par exemple :

$$G^E = H^E - T S^E \quad (I.64)$$

Il leur correspond également des grandeurs molaires partielles. On écrira, par exemple, l'expression du potentiel chimique d'excès :

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i - \mu_i^{id} \quad (I.65)$$

IV.8.2. Activités et coefficients d'activité

En général, la grandeur qui sert à caractériser la non idéalité de la solution est le coefficient d'activité γ_i , défini par rapport à l'état de référence du constituant i , à la température et à la pression du système.

$$f_i = f_i^0 \gamma_i x_i \quad (\text{I.66})$$

Sachant que :

$$f_i^{\text{id}} = f_i^0 x_i \quad (\text{I.59})$$

on obtient :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} \quad (\text{I.67})$$

Le quotient des fugacités f_i/f_i^0 est également appelé activité a_i du constituant i :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \quad (\text{I.68})$$

γ_i et a_i sont deux nombres sans dimension. Leur valeur dépend de l'ER choisi.

IV.8.3. Récapitulation - Relations entre les propriétés d'excès et le coefficient d'activité

Nous avons défini trois fugacités :

- f_i : la fugacité de i dans la solution,
- f_i^{id} : la fugacité de i dans un mélange idéal. f_i^{id} est proportionnelle à la fraction molaire x_i ,
- f_i^0 : la fugacité de i à l'ER choisi. Si l'ER est l'état corps pur liquide à T et P , f_i^0 est la fugacité de i pur liquide. Si l'ER est à dilution infinie f_i^0 est aussi la constante de Henry (qui dépend de la nature du solvant et de T et P).

Par définition :

$$f_i^{\text{id}} = f_i^0 x_i \quad (\text{I.59})$$

Nous avons également défini deux rapports de fugacité :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}}, \text{ qui est le coefficient d'activité de } i \quad (\text{I.67})$$

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}, \text{ qui est l'activité de } i \quad (\text{I.68})$$

Soit aussi :

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{I.66})$$

$$f_i = \gamma_i f_i^{\text{id}} \quad (\text{I.67})$$

$$f_i = a_i f_i^0 \quad (\text{I.68})$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{I.68})$$

Le potentiel chimique de i dans la solution s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{I.53})$$

Soit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i = \mu_i^0 + R T \ln \gamma_i x_i \quad (\text{I.53.a})$$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + R T \ln \gamma_i \quad (\text{I.53.b})$$

avec :

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^0 + R T \ln x_i \quad (\text{I.53.c})$$

L'enthalpie libre de la solution s'exprime comme suit :

$$G = \sum_i x_i \mu_i \quad (\text{I.40})$$

En appliquant la relation I.53.a, on obtient :

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^0 + R T \ln \gamma_i x_i) \quad (\text{I.40.a})$$

D'autre part :

$$G = G^{\text{id}} + G^{\text{E}} \quad (\text{I.63.c})$$

$$G^{\text{id}} = \sum_i n_i (\mu_i^0 + R T \ln x_i) \quad (\text{I.40.b})$$

On en déduit donc :

$$G^{\text{E}} = R T \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (\text{I.69})$$

Soit :

$$R T \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i^{\text{E}} \quad (\text{I.70})$$

L'enthalpie libre d'excès permet de calculer également les autres grandeurs d'excès :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^{\text{E}}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, n_i, n_j} = H^{\text{E}} \quad (\text{I.71})$$

$$\left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j} = -S^{\text{E}} \quad (\text{I.72})$$

$$\left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = V^{\text{E}} \quad (\text{I.73})$$

Des relations analogues peuvent être établies pour les grandeurs molaires partielles correspondantes :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^E}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, n_i, n_j} = \frac{-\bar{h}_i^E}{T^2} \quad (\text{I.74})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial P} \right)_{T, P, n_i, n_j} = \bar{v}_i^E \quad (\text{I.75})$$

Ces relations montrent que les propriétés d'excès des constituants du mélange peuvent être obtenues par des opérations différentielles par rapport à T et P, pour peu que l'on dispose d'expressions du coefficient d'activité en fonction de T, P et n_i . En revanche, la difficulté qui se présente consiste à calculer l'enthalpie libre d'excès ou le coefficient d'activité afin de prendre en compte la non idéalité du mélange.

IV.8.4. Application de la relation de Gibbs-Duhem pour le calcul des coefficients d'activité

C'est aux coefficients d'activité que la relation de Gibbs-Duhem est la plus couramment appliquée :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad \text{à T et P constantes} \quad (\text{I.76})$$

Pour un mélange de deux constituants 1 et 2, on peut écrire cette relation sous cette forme :

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} \quad (\text{I.77})$$

ce qui permet d'écrire :

$$\ln \gamma_2 = - \int \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1 + C^{te} \quad (\text{I.78})$$

En intégrant cette relation par parties, nous pourrions exprimer $\ln \gamma_2$ sous la forme :

$$\ln \gamma_2 = - \frac{x_1}{x_2} \ln \gamma_1 - \int \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} dx_2 + C^{te} \quad (\text{I.79})$$

Ainsi, si l'on dispose du coefficient d'activité d'un constituant 1, de la température, de la pression et de la composition d'un mélange binaire, nous pourrions, à travers la relation précédente, calculer le coefficient d'activité de l'autre constituant 2, quelles que soient les conditions du système.

D'une façon générale, la relation de Gibbs-Duhem joue un rôle clé dans le calcul des équilibres entre phases car elle sert de base dans l'établissement des modèles de l'enthalpie libre d'excès et de coefficients d'activité ; il est en effet indispensable que les modèles de prédiction, développés pour le calcul des coefficients d'activité, puissent satisfaire cette relation.

IV.8.5. Echelle de définition des coefficients d'activité

D'après la relation I.68, la façon la plus courante de définir le coefficient d'activité γ_i est l'échelle des fractions molaires. Cependant, dans certains cas, comme le cas des solutions électrolytiques, on emploie souvent la molalité comme échelle de composition. Par conséquent, le coefficient d'activité doit être défini par rapport à une échelle de molalités.

L'expression de l'activité s'écrit alors :

$$a_i = \gamma_i^m m_i \quad (\text{I.80})$$

On peut aussi le définir dans l'échelle des concentrations molaires :

$$a_i = \gamma_i^c c_i \quad (\text{I.81})$$

γ_i , γ_i^m et γ_i^c sont appelés respectivement coefficients d'activité rationnel, molal et molaire. Comme l'activité est sans dimension, le coefficient d'activité a donc une dimension qui correspond à l'inverse de celle de l'échelle de composition dans laquelle il est défini (Robinson et Stokes, 1955).

Il existe des relations qui permettent de faire des conversions entre γ_i , γ_i^m et γ_i^c qui sont les suivantes :

$$\gamma_i = \gamma_i^m \left(1 + M_s \sum_i m_i \right) = \frac{\gamma_i^m}{x_s} \quad (\text{I.82})$$

$$\gamma_i = \gamma_i^c \left(\frac{\rho_{\text{mix}} + \left(M_s \sum_i c_i - \sum_i c_i M_i \right)}{\rho_s^0} \right) \quad (\text{I.83})$$

$$\gamma_i^m = \gamma_i^c \left(\frac{\rho_{\text{mix}} - \sum_i c_i M_i}{\rho_s^0} \right) \quad (\text{I.84})$$

Dans ces relations, les masses molaires sont exprimées en kg.mole⁻¹. L'indice « s » se réfère au solvant et la sommation sur « i » aux solutés ; ρ_{mix} et ρ_s^0 sont les masses volumiques, respectives, de la solution et du solvant pur. Lorsqu'il y a plusieurs solvants dans la solution, la masse molaire M_s du solvant est remplacée par la masse molaire moyenne $\overline{M}$ des solvants, définie par l'équation I.31.

IV.8.6. Convention symétrique – convention dissymétrique

Dans ce qui précède, nous avons rapporté les propriétés des mélanges à deux états de référence selon les conditions et la composition du mélange :

- un état de référence appelé « symétrique » dans lequel chaque constituant est pur, dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange, et dans le même état physique ;
- un état de référence pour les solutions diluées, qui se comportent comme des solutions idéales, ou les solutions d'électrolytes pour lesquelles il n'est pas possible de concevoir les ions à l'état pur. Dans de tels systèmes, on a choisi de discerner solvants et solutés, en appliquant la loi de Raoult pour les solvants et la loi de Henry pour les solutés. On dit dans ce cas, que l'on a choisi la convention « dissymétrique », et il est nécessaire de préciser la variable de composition utilisée : échelle des fractions molaires ou échelle des molalités.

IV.8.6.1. Convention symétrique

En convention symétrique, la fugacité de n'importe quel soluté i d'un mélange est exprimée par rapport à une échelle de fractions molaires :

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{I.66})$$

IV.8.6.2. Convention dissymétrique, échelle des fractions molaires

$$f_s = \gamma_s^* x_s f_s^0 \quad (\text{I.85})$$

$$f_i = \gamma_i^* x_i H_{x,i} \quad (\text{I.86})$$

où γ_i^* représente le coefficient d'activité en convention dissymétrique. s désigne le solvant et i le soluté.

IV.8.6.3. Convention dissymétrique, échelle des molalités

$$f_s = \gamma_s^m y_s f_s^0 \quad (\text{I.87})$$

$$f_i = \gamma_i^m \frac{m_i}{m_i^0} H_{m,i} \quad (\text{I.88})$$

y_s est une grandeur caractérisant la variable de composition du solvant s dans l'échelle des molalités ; m_i^0 est la molalité du soluté i imposée par l'état de référence et γ_i^m représente le coefficient d'activité du soluté i, en convention dissymétrique.

Si nous lions les coefficients d'activité définis en convention symétrique (relation I.66) et dissymétrique (relation I.86), nous obtiendrons :

$$\gamma_i^* = \gamma_i \frac{f_i^0}{H_{x,i}} \quad (\text{I.89})$$

Seuls les coefficients d'activité à dilution infinie de la convention symétrique sont utilisés. Nous pouvons alors exprimer la constante de Henry en fonction de la fugacité de référence et du coefficient d'activité à dilution infinie, en convention symétrique :

$$H_{x,i} = \gamma_i^\infty f_i^0 \quad (\text{I.90})$$

γ_i^∞ représente le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté i dans l'état de référence corps pur liquide à T et P.

Les expressions I.89 et I.90 permettent d'établir une relation entre γ_i et γ_i^* :

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad (\text{I.91})$$

Cette relation est très utile lorsqu'on cherche à représenter les propriétés d'activité de solutions électrolytiques où on rencontre des différences de choix de l'état de référence.

Dans l'annexe 2, nous avons reporté, sous forme de tableaux (tableaux 2.1, 2.2 et 2.3), les conversions des variables de composition, des coefficients d'activité et du potentiel chimique des constituants d'un mélange (solvants et solutés), dans les différents ER et dans les échelles de fractions molaires ou de molalité.

IV.8.7. Normalisation des coefficients d'activité

Le coefficient d'activité doit être normalisé, selon l'état de référence adopté pour chaque constituant, pour qu'il ait une valeur correcte.

Ainsi, pour un ER corps pur liquide à T et P, la normalisation de γ_i est la suivante :

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 1 \quad (\text{I.92})$$

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \quad (\text{I.93})$$

γ_i^∞ est le coefficient d'activité à dilution infinie et représente la limite mathématique de γ_i lorsque x_i tend vers 0. Ce coefficient prend une importance considérable lorsque l'on étudie les propriétés d'équilibre de composés faiblement solubles dans le solvant (gaz, arômes...) ou des électrolytes.

Pour un ER à dilution infinie, la normalisation est :

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ quand } x_i \rightarrow 0 \quad (\text{I.94})$$

Ici, la normalisation de γ_i^* quand x_i tend vers 1 n'est pas nécessaire car l'ER à dilution infinie n'est un état adopté que pour les solutés.

IV.9. SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Les mélanges électrolytiques sont définis, d'une manière générale, comme un milieu homogène constitué d'un constituant largement prédominant, le solvant (souvent l'eau), au sein duquel sont dispersées d'autres espèces chimiques, appelées également électrolytes et formant les solutés (acides, bases, sels). Ces espèces se dissocient, totalement ou partiellement, dans le solvant et forment d'autres espèces chargées, appelées ions, qui sont à l'origine de la conductivité électrique des solutions électrolytiques.

Les phénomènes de dissociation rendent la représentation des propriétés d'équilibre des solutions ioniques plus complexe, d'une part parce qu'il ne faut pas considérer les espèces initialement introduites dans le mélange, mais toutes les espèces effectivement présentes ; d'autre part, parce que les déviations à l'idéalité de ces solutions dépendent de plusieurs phénomènes physico-chimiques mis en jeu par les différents constituants du mélange, tels que les interactions à longue distance entre les anions et les cations, la solvation des ions, les interactions, à moyenne et courte distance, s'exerçant entre les molécules de solvant, la formation de paires d'ions, etc.

IV.9.1. Généralités sur les réactions en solution aqueuse

L'eau peut dissoudre plusieurs substances et de nombreuses réactions chimiques et biologiques essentielles se produisent uniquement en milieux aqueux.

IV.9.1.1. Phénomènes de dissociation

L'eau a la remarquable propriété d'être à la fois ionisante (formation d'ions à partir d'un électrolyte) et dissociante (les ions formés sont dispersés et indépendants).

D'une façon générale, la réaction de dissociation d'un électrolyte $C_{v+}A_{v-}$ (cation-anion), dans un solvant ayant une forte constante diélectrique, telle que l'eau, s'écrit sous cette forme :



$$n_{CA} \quad n_C \quad n_A$$

v_+ , v_- sont les valences des cations C et anions A et z_+ , z_- sont leurs charges électriques respectives. n_{CA} , n_C et n_A sont, respectivement, les nombres de moles de l'électrolyte $C_{v_+} A_{v_-}$ qui reste non dissocié, du cation et de l'anion dans la solution.

La dissociation des électrolytes dans l'eau peut être totale ou partielle ; plus l'électrolyte est dissocié, plus il y aura d'espèces ioniques en solution et plus celle-ci est conductrice. Habituellement, on distingue deux catégories d'électrolytes :

- les électrolytes forts dont les solutions sont, en général, fortement conductrices. Ces électrolytes sont totalement dissociés et sont essentiellement des acides forts (HCl, HBr), des bases fortes (NaOH, KOH) ou des sels solubles (NaCl).
- les électrolytes faibles dont les solutions sont faiblement conductrices. Ces électrolytes sont partiellement ou faiblement dissociés et sont essentiellement des acides faibles (les acides organiques comme l'acide acétique (CH₃COOH)), des bases faibles (NH₃) ou des sels quasi insolubles.

Il faut toutefois savoir que la dissociation totale n'existe pas et qu'il reste toujours des traces de composés non dissociés.

IV.9.1.2. Phénomènes de solvation des ions

La solvation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre l'ion et l'ensemble des molécules de solvant qui l'entourent (interactions ion-solvant). L'énergie mise en jeu lors de ces interactions est appelée énergie de solvation. Pour qu'un soluté soit soluble, il faut que l'énergie de solvation dépasse l'énergie de cohésion dans l'état où le soluté se trouve avant dissolution.

L'ensemble des molécules de solvant impliquées dans ces interactions forme une coquille de solvation. Les molécules de solvant, voisines des ions, sont réparties dans une coquille primaire de solvation. Au niveau de cette coquille, les interactions entre les molécules de solvant et les ions sont fortes. Les molécules de solvant sont alors

assimilables à un dipôle (interactions ion-dipôle). Il existe une autre coquille de solvation, dite secondaire, située à une distance plus éloignée de l'ion et où les interactions ion-solvant sont plus faibles.

D'une manière générale, la solvation des ions diffère d'un solvant à un autre et dépend des propriétés simples de chaque solvant :

- **le moment dipolaire (μ_s)** : un grand nombre de solvants sont constitués de molécules polaires. Dans le cas de l'eau, les liaisons O-H sont polarisées et la molécule d'eau possède un moment dipolaire permanent de $6,2 \cdot 10^{-30}$ (C.m), ce qui est relativement élevé. Le caractère polaire du solvant est à l'origine d'interactions solvant-soluté de type électrostatique. La solvation par interaction électrostatique est d'autant plus énergétique que le moment dipolaire μ_s du solvant est plus élevé ;
- **la permittivité relative (ϵ)** : la plupart des solvants usuels ont une conductivité électrique faible ; ce sont des milieux diélectriques. Les forces de Coulomb qui lieraient dans le vide deux ions de charge opposées sont divisées par la permittivité relative ϵ . Dans le cas de l'eau, la valeur de ϵ est de 78,5 fois celle du vide. Les forces d'interactions électrostatiques entre ions sont donc très atténuées aux points que ceux-ci peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres. On parle alors de solvant dissociant. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque ϵ est plus faible, les ions restent associés par paires ;
- **les liaisons chimiques** : outre les interactions électrostatiques, il existe, dans certains cas, entre solvant et soluté, une aptitude à former des liaisons chimiques de type liaison hydrogène ou de type liaison de coordination (acide base de Lewis). Ces interactions sont fortes et concernent les molécules de la coquille primaire de solvation.

IV.9.1.3. Electroneutralité

Les solutions ioniques sont toujours électriquement neutres puisque le nombre de charges positives est toujours égal au nombre de charges négatives. D'après l'équilibre I.95, la condition d'électroneutralité est donnée par les relations :

$$Z_+ v_+ = Z_- v_- \quad (I.96)$$

$$\frac{n_C}{v_C} = \frac{n_A}{v_A} \quad (\text{I.97})$$

IV.9.1.4. Réactions acide-base

Les acides sont des espèces capables de céder des ions H^+ , ou fixer des ions OH^- . Inversement, les bases sont celles qui fixent des ions H^+ ou libèrent des ions OH^- . A tout acide correspond, par conséquent, une base conjuguée et réciproquement. La réaction de transfert de protons de l'acide d'un système à la base d'un autre système s'appelle réaction acide-base, définie par la relation suivante :



ou bien :



IV.9.1.4.1. Constante d'acidité (K_a)

Lorsqu'on met un acide en présence de l'eau, il peut céder des protons à l'eau, qui va jouer le rôle de base, à l'équilibre :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'acidité K_a :

$$K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]} \quad (\text{I.101})$$

Les constantes K_a étant généralement petites devant l'unité, on utilise plus communément la relation :

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad (\text{I.102})$$

IV.9.1.4.2. Constante de basicité (K_b)

D'une façon similaire, on pourrait définir une constante de basicité K_b caractéristique de l'intensité de la réaction de base, en présence d'eau, qui jouera cette fois le rôle d'acide :



Soit :

$$K_b = \frac{[\text{Acide}][\text{OH}^-]}{[\text{Base}]} \quad (\text{I.104})$$

IV.9.1.4.3. Produit ionique de l'eau (K_w)

Les deux constantes K_a et K_b ne sont pas indépendantes. En faisant leur produit, on obtient :

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (\text{I.105})$$

K_w désigne le produit ionique de l'eau (caractéristique de son autoprotolyse). On a donc :

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \quad (\text{I.106})$$

Le $\text{p}K_w$ varie avec la température ; on trouve des tableaux de valeurs du $\text{p}K_w$ de l'eau en fonction de la température (Robinson et Stokes, 1955 ; Lide, 2003). A 25°C, la valeur du $\text{p}K_w$ pour l'eau pure est de 14 et $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

IV.9.1.4.4. Définition du pH

Lorsqu'on introduit des acides ou des bases, seuls ou en mélange, dans l'eau pure, les réactions d'échange de protons conduisent à un état d'équilibre qu'on peut caractériser par la quantité de protons hydratés. On utilise à cet effet le pH de la solution, grandeur mesurable expérimentalement, pour désigner l'activité de H^+ (ou H_3O^+) et définie par la relation suivante :

$$\text{pH} = -\log_{10} (\gamma_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}) = -\log_{10} (a_{\text{H}^+}) \quad (\text{I.107})$$

Le coefficient d'activité de l'ion H^+ est exprimé selon la convention dissymétrique dans l'échelle des concentrations molaires (ER à dilution infinie dans l'eau pure à T et P du mélange).

Dans le cas d'une solution très diluée (concentrations en solutés inférieures ou égales à 1 mole.kg⁻¹) et compte tenu de la convention adoptée, le mélange peut être considéré comme idéal ($\gamma_H^m = 1$) et l'expression du pH, dans ces conditions, devient :

$$\text{pH}^{\text{id}} = -\log_{10} (c_{\text{H}^+}) \quad (\text{I.108})$$

La limitation des concentrations introduites à 1 mole.kg⁻¹ entraîne ainsi celle de l'échelle de pH dans l'eau pure. Celle-ci est limitée à 0, du fait des propriétés basiques du solvant (pH=0 quand on introduit un acide fort dans l'eau, $[\text{H}^+] = 1$) et à 14 du fait de ses propriétés acides (pH=14 quand on introduit une base forte dans l'eau, $[\text{OH}^-] = 1$).

IV.9.1.5. Réactions de complexation

La dissolution d'un sel ne donne pas toujours que les ions correspondants, en présence du sel non dissocié ; ces ions peuvent en effet s'associer en ions complexes.

A titre d'exemple, la dissolution du CdI₂ donne à l'équilibre :



à cet équilibre se superpose :



Par définition, un complexe est un édifice polyatomique constitué par un ion, ou un atome central, autour duquel sont coordonnés des atomes, des ions ou des molécules, appelés ligands ; l'édifice ainsi constitué peut être neutre ou chargé.

L'indice de coordination d'un ion complexe est le nombre de liaisons que l'ion ou la molécule est susceptible de donner avec un ou plusieurs ligands.

Les réactions de complexation revêtent une importance considérable en biologie. Elles sont utilisées, par exemple, pour extraire les constituants d'un mélange ou modifier les propriétés physiques ou chimiques d'un corps.

IV.9.2. Calcul de la concentration des électrolytes en solution

Les phénomènes de dissociation des électrolytes entraînent de nouvelles expressions de la concentration dans les solutions ioniques. Comme nous l'avons vu précédemment, un électrolyte $C_{v+}A_{v-}$ peut se dissocier selon la relation :



Les fractions molaires correspondant aux espèces $C_{v+}A_{v-}$, C et A sont appelées fractions molaires vraies. Dans le cas d'une dissociation totale, elles peuvent être calculées à partir des équations de bilan stœchiométrique. Ainsi, pour un solvant S et un électrolyte $C_{v+}A_{v-}$ complètement dissocié, les fractions molaires vraies des espèces C, A et S s'écrivent de la manière suivante :

$$x_C = \frac{v_C n_{CA}}{n_S + n_{CA} (v_C + v_A)} \quad (I.111)$$

$$x_A = \frac{v_A n_{CA}}{n_S + n_{CA} (v_C + v_A)} \quad (I.112)$$

$$x_S = \frac{n_S}{n_S + n_{CA} (v_C + v_A)} \quad (I.113)$$

Il est important de savoir faire les conversions entre les fractions molaires vraies et les fractions molaires classiques (correspondant aux pseudo-composés supposés non dissociés) afin d'exploiter les données bibliographiques et de mieux caractériser ainsi les solutions ioniques, entre autre le calcul des coefficients d'activité.

IV.9.3. Activités des électrolytes

A dilution infinie dans l'eau pure, les interactions entre les constituants sont presque nulles. Par conséquent, les coefficients d'activité des solutés tendent vers l'unité. Ceci n'est pas le cas des solutions ioniques puisque les interactions entre les particules chargées s'exercent à des distances bien plus grandes que celles entre particules neutres. On doit donc porter plus d'attention aux corrections d'activité dans les solutions ioniques, même aux faibles concentrations.

En prenant comme état de référence la dilution infinie dans l'eau pure, l'activité d'un électrolyte i est définie par son potentiel chimique selon l'expression suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(\gamma_i^* x_i) \quad (\text{I.114})$$

Etant donné que l'électrolyte se dissocie en ions, il est plus utile d'exprimer le potentiel chimique sous la forme d'une somme de deux termes, l'un relatif aux cations, l'autre relatif aux anions, si les deux ions sont monovalents :

$$\mu_i = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 + R T \ln(\gamma_C^* x_C) + R T \ln(\gamma_A^* x_A) \quad (\text{I.115})$$

Expérimentalement, il est très difficile d'accéder aux facteurs γ_C^* et γ_A^* qui sont principalement liés à l'influence des interactions électriques entre ions, non négligeables même à faible concentration. Aussi est-il commode d'introduire un facteur d'activité moyen, qui est la moyenne géométrique des activités individuelles :

$$\gamma_{\pm}^* = (\gamma_C^{*v_+} \gamma_A^{*v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}} \quad (\text{I.116})$$

Cette dernière relation sera retravaillée au chapitre V pour exprimer les potentiels chimiques équivalents d'espèces en solution.

V. LA REACTION CHIMIQUE

Une réaction chimique est une transformation au cours de laquelle certaines espèces chimiques disparaissent, ce sont les « réactifs », alors que d'autres apparaissent, ce sont les « produits ».

Elle est représentée par une stœchiométrie plus ou moins complexe, qui a généralement peu de rapport avec les étapes élémentaires qui décrivent le mécanisme réactionnel. L'écriture générale d'une stœchiométrie est la suivante :



On attribue aux réactifs $A_1, A_2 \dots$ écrits au premier membre les coefficients stœchiométriques $v_1, v_2 \dots$ et aux produits $A'_1, A'_2 \dots$ énumérés au second membre les coefficients $v'_1, v'_2 \dots$.

On utilise également la forme plus condensée :

$$\sum v_i A_i = 0 \quad (\text{I.118})$$

en convenant que les coefficients stœchiométriques des produits sont positifs et ceux des réactifs négatifs.

La stœchiométrie respecte le bilan matière relatif aux éléments et permet d'établir le bilan relatif aux produits et réactifs en tenant compte de l'avancement de la réaction ; on peut en déduire la variation du nombre de moles accompagnant la réaction par la relation suivante :

$$\Delta v = [v'_1 + v'_2 + \dots] - [v_1 + v_2 + \dots] \quad (\text{I.119})$$

V.1. DONNEES THERMOCHIMIQUES

Pour appliquer le bilan d'énergie à une réaction chimique, il est nécessaire de définir un état de référence par rapport auquel on peut calculer les propriétés des réactifs et des produits. La connaissance de l'enthalpie de réaction (ou chaleur de réaction) et de l'enthalpie libre dans cet état est suffisante pour effectuer ce calcul.

V.1.1. Enthalpie et enthalpie libre standard de formation

Si la réaction chimique a lieu dans les conditions standard (25°C, 1atm), les réactifs et les réactants étant eux-mêmes consommés ou produits dans leur état physique de référence, les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre qui accompagnent la réaction supposée totale correspondent donc, respectivement, à l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie libre standard de formation des réactants, dans les conditions de référence, à partir de ses éléments constitutifs.

L'enthalpie standard de formation, l'enthalpie libre standard de formation et l'entropie standard de formation sont liées par la relation :

$$(\Delta g_{i,F}^0)_T = (\Delta h_{i,F}^0)_T - T s_i^0 \quad (I.120)$$

L'indice « i » est utilisé pour désigner la molécule i, l'indice « F » indique la formation et l'indice « 0 » correspond aux conditions de référence.

V.1.2. Enthalpie et enthalpie libre standard de réaction

L'enthalpie (ou l'enthalpie libre) standard d'une réaction à la température T, $\Delta h_R^0(T)$ (ou $\Delta g_R^0(T)$), est égale à la variation d'enthalpie (ou d'enthalpie libre) qui accompagne la transformation totale des réactifs en produits, selon la stœchiométrie précisée, réactifs et produits étant à l'état standard.

Ces grandeurs sont à la base des bilans thermiques et des calculs d'équilibre et s'obtiennent à partir des enthalpies (ou enthalpie libre) standard de formation. D'une manière générale, on dira que l'enthalpie (ou enthalpie libre) standard de réaction est égale à la différence entre l'enthalpie (ou enthalpie libre) standard de formation des produits et l'enthalpie (ou enthalpie libre) standard de formation des réactifs.

$$(\Delta h_R^0)_T = \sum v_i (\Delta h_{i,F}^0)_T \quad (I.121)$$

$$(\Delta g_R^0)_T = \sum v_i (\Delta g_{i,F}^0)_T \quad (I.122)$$

V.2. EQUILIBRES CHIMIQUES

V.2.1. Définitions

De nombreuses réactions chimiques sont réversibles, c'est-à-dire que les produits formés peuvent réagir entre eux pour redonner les composés de départ. On a alors deux transformations simultanées et opposées qui aboutissent à un état stationnaire quand leurs vitesses sont égales. Toutes les espèces concernées coexistent alors et la composition du système ne varie plus. On dit dans ce cas qu'il y a équilibre chimique.

V.2.2. Condition d'équilibre – Loi d'action de masse

Si on mélange ensemble n_i moles de chaque réactif A_i et n_j moles de chaque produit A_j , le système se déplace vers un nouvel état d'équilibre (dans les mêmes conditions de pression et de température). On peut observer alors une évolution spontanée des nombres de moles dans le système. Cette évolution traduit l'avancement de la réaction :

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j \quad (\text{I.123})$$

L'avancement de la réaction, noté ξ , est défini par la relation suivante :

$$d\xi = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} \quad (\text{I.124})$$

dn_i et dn_j sont les variations des quantités de matière des réactifs et des produits, exprimées en nombre de moles.

La variation d'enthalpie libre du milieu réactionnel s'exprime, à température et pression constantes, en fonction des potentiels chimiques et de l'avancement :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j \mu_j dn_j \quad (\text{I.125})$$

En tenant compte de la relation précédente, il vient :

$$dG = \left[-\sum_i \nu_i \mu_i + \sum_j \nu_j \mu_j \right] d\xi_j \quad (\text{I.126})$$

A l'équilibre, le milieu réactionnel tente de diminuer d'enthalpie libre, pour toute transformation effectuée à pression et à température constantes, donc $dG=0$, ce qui permet d'écrire :

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{I.127})$$

En exprimant le potentiel chimique, par rapport à l'état standard, on obtient l'expression suivante:

$$\sum_j v_j \mu_j^0 - \sum_i v_i \mu_i^0 + R T \left(\sum_j v_j \ln a_j - \sum_i v_i \ln a_i \right) = 0 \quad (\text{I.128})$$

On pose par convention $\Delta G_R^0 = \sum_j v_j \mu_j^0 - \sum_i v_i \mu_i^0$, comme l'enthalpie libre standard de la réaction.

Ceci nous permet d'écrire, quand l'équilibre chimique est établi, l'expression de la loi d'action de masse:

$$\Delta G_R^0 + R T \ln \left(\frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}} \right) = 0 \quad (\text{I.129})$$

ou bien

$$\Delta G_R^0 = -R T \ln K \quad (\text{I.130})$$

où K est la constante d'équilibre.

L'équilibre chimique est ainsi atteint lorsque les quantités de réactifs et de produits n'évoluent plus.

V.2.3. Constante d'équilibre

On définit la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$K = \left(\frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}} \right) \quad (\text{I.131})$$

ou bien

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G_R^0}{R T} \right) \quad (\text{I.132})$$

Cette constante est un nombre sans dimension qui dépend de la température. Le calcul de K nécessite de connaître les activités des espèces intervenant dans la réaction

chimique ; sa détermination expérimentale devient délicate du fait que ΔG_R^0 dépend des activités et donc de la composition du système.

Dans un mélange idéal et en choisissant comme état de référence, pour les réactifs et les produits, l'ER à dilution infinie, l'équilibre peut s'exprimer en termes de fractions molaires ($a_i=x_i$ et $a_j=x_j$) :

$$K^* = \frac{\prod_j x_j}{\prod_i x_i} \quad (I.133)$$

VI. LES EQUILIBRES ENTRE PHASES POUR LES MELANGES BINAIRES

A la différence des corps purs, selon les conditions de température et de pression, les mélanges binaires, c'est-à-dire contenant deux constituants A et B, peuvent se répartir en plusieurs phases de compositions différentes. Si une des variables est modifiée (température, pression ou composition), on aboutit à un changement d'état du système.

La connaissance de ces équilibres constitue ainsi une condition nécessaire à la simulation et à l'optimisation des opérations de génie des procédés. Cette connaissance, repose avant tout sur les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour ce qui nous intéresse, c'est à dire le domaine du génie biologique et alimentaire, de nombreuses tables existent rassemblant des données bibliographiques sur les propriétés d'équilibres des mélanges, en tenant compte de la nature du mélange et des domaines de pression et de températures.

VI.1. NOTION DE VARIANCE ET REGLE DE PHASE

On appelle variance, ou degré de liberté, d'une phase uniforme, le nombre maximum de grandeurs d'état intensives dont on peut imposer arbitrairement la valeur. Ce

choix permet d'attribuer le rôle de variables indépendantes à certaines grandeurs d'état intensives.

La variance v , ou degré de liberté, d'un système hétérogène à plusieurs constituants, se calcule en appliquant la règle des phases :

$$v = c + 2 - n \quad (\text{I.134})$$

où n est le nombre de phases (solides, liquides, vapeur) et c le nombre de constituants indépendants. c se calcule comme suit :

$$c = k - r \quad (\text{I.135})$$

où k est le nombre de constituants et r , le nombre de réactions particulières entre ces constituants (équilibres chimiques et/ou relations stœchiométriques).

Par exemple, pour un système binaire ($c = 2$) en équilibre liquide-vapeur ($n = 2$), la règle de phase indique que la variance est égale à $v = 2$. Ceci signifie que l'on peut faire varier de manière indépendante deux variables d'état sans modifier le nombre de phases. Ces variables sont, en général, choisies parmi la température, la pression et la composition.

VI.2. CONDITIONS D'EQUILIBRE

D'une façon générale, pour n'importe quel constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases 1 et 2 est donnée par l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques des constituants de chacune des phases :

$$T_1 = T_2 \quad (\text{I.136})$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{I.137})$$

$$\mu_i^1(T, P, x_i^1) = \mu_i^2(T, P, x_i^2) \quad (\text{I.138})$$

La relation I.138 peut être remplacée par l'égalité des fugacités, appelée également isofugacité, pour chaque constituant dans chaque phase :

$$f_i^1 = f_i^2 \quad (\text{I.139})$$

Cette relation signifie que pour n'importe quelle espèce i , les fugacités sont les mêmes dans toutes les phases à l'équilibre. Le critère d'isofugacité est très utile, car la grandeur f_i peut être reliée à des variables physiquement mesurables comme l'activité, qui représente une grandeur clé dans la représentation des équilibres entre phases.

Dans ce qui suit, nous décrirons les équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et liquide-solide en faisant intervenir les données d'activité.

VI.3. EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR (ELV)

VI.3.1. Coefficient d'équilibre liquide-vapeur

Comme nous l'avons précisé dans les relations I.138 et I.139, la condition d'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités ; dans le cas présent on écrira :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (\text{I.140})$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{I.141})$$

Si la température est inférieure à la température critique de tous les constituants, alors la tension de vapeur est définie pour chacun d'entre eux. La fugacité en phase liquide peut se calculer en écrivant :

$$f_i^L = P_i^0 \phi_i^0 \delta_i x_i \gamma_i^L \quad (\text{I.142})$$

P_i^0 représente la tension de vapeur, ϕ_i^0 le coefficient de fugacité du corps à saturation, δ_i la correction de Poynting, x_i la fraction molaire et γ_i^L le coefficient d'activité en phase liquide.

Pour la phase vapeur, on écrira :

$$f_i^V = P y_i \phi_i^V \quad (\text{I.143})$$

où P est la pression, y_i la fraction molaire et ϕ_i^V le coefficient de fugacité en phase vapeur.

La condition d'équilibre fait apparaître un coefficient d'équilibre liquide-vapeur, noté K_i^{LV} , rapport des fractions molaires en phase liquide et en phase vapeur :

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \frac{\varphi_i^0 \delta_i}{\varphi_i^V} \gamma_i^L \quad (I.144)$$

Il faut noter cependant, que si les tensions de vapeur sont faibles, il en est de même de la pression totale. Dans ces conditions, le coefficient d'équilibre s'exprime par la relation :

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \gamma_i^L \quad \text{à faible pression} \quad (I.145)$$

K_i^{LV} tend vers 0, pour les composés dont la tension de vapeur est faible, comme les sucres. A l'inverse, cette constante est très grande pour des composés supercritiques.

Dans le cas des solutions idéales, l'expression de K_i^{LV} devient :

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \quad \text{à faible pression} \quad (I.146)$$

C'est à ce cas particulier que se rapporte la loi de Raoult, selon laquelle « la pression partielle en phase vapeur est proportionnelle à la fraction molaire en phase liquide ».

VI.3.2. Activité de l'eau

L'activité de l'eau, noté a_w , correspond au rapport entre la pression partielle de l'eau et sa tension de vapeur à une température T donnée :

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} \quad (I.147)$$

L'activité de l'eau a souvent été considérée comme un paramètre important, en biologie et en science des aliments, permettant d'étudier la plupart des solutions aqueuses. Cette propriété permet de se renseigner, par exemple, sur la croissance des microorganismes dans les milieux alimentaires et constitue ainsi une bonne information pour le suivi des opérations de fermentation ou dans le domaine de la conservation des aliments.

VI.3.3. Température d'ébullition et pression d'ébullition

Dans le cas général, les coefficients d'équilibre sont fonction de la température, de la pression, de la nature de tous les constituants et des compositions des phases liquide et vapeur.

La composition de la phase liquide étant identique à celle du mélange ($x_i = z_i$), les relations d'équilibre ($K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i}$) et la condition ($\sum y_i = 1$) sont combinées pour aboutir à l'équation dite du point d'ébullition :

$$\sum_i K_i^{LV} x_i = 1 \quad (I.148)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$P = \sum_i P_i^0 x_i \gamma_i^L \quad (I.149)$$

La solution est en ébullition quand la pression P du système est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants du mélange liquide.

Pour une pression et une composition donnée, il n'existe qu'une seule température T_b à laquelle le liquide bout.

Il existe dans la littérature, plusieurs bases de données regroupant les températures d'ébullition de solutions binaires (eau-sucres, eau-sels, eau-solvants organiques...) en fonction de la composition (Lide, 2003).

VI.3.4. Solubilité des gaz dans les liquides

Dans le cadre de la solubilisation des gaz dans une phase liquide, en fonction de la température et de la pression, nous appliquerons la loi de Henry.

D'une manière générale, la constante de Henry d'un gaz dissous (constituant 1) dans un solvant liquide (constituant 2) est définie par la relation :

$$H_{1/2} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{f_1^L}{x_1} \right) \quad (I.150)$$

$H_{1/2}$ dépend de la nature du gaz, de celle du solvant et de la température.

A pression modérée, rencontrée classiquement dans les procédés biologiques et alimentaires, la solubilité du gaz en phase liquide est faible et sa fugacité en phase vapeur est voisine de sa pression partielle. La condition d'équilibre permet donc d'écrire l'expression de la solubilité du gaz dans la phase liquide sous la forme :

$$x_1 \equiv \frac{P_{Y_1}}{H_{1/2}} \quad (I.151)$$

Cette expression permet d'énoncer, en première approximation, que la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide est proportionnelle à sa pression partielle. Cette loi n'est applicable qu'à de faibles pressions ($P \leq 10 \text{ atm}$) et pour des températures inférieures à la température critique T_c du solvant.

La relation précédente montre que la constante de Henry joue le rôle d'une tension de vapeur corrigée pour tenir compte en particulier de la non idéalité du mélange ; elle peut être appliquée ainsi aux solutions diluées contenant un constituant « sous critique » telles que de nombreux milieux de fermentation liquides ou certaines solutions alimentaires.

En appliquant cette relation nous pouvons écrire la condition d'équilibre soit à l'aide de la relation :

$$K_i^{LV} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \frac{\phi_i^0 \delta_i}{\phi_i^V} \gamma_i^L \quad (I.152)$$

soit à l'aide de la constante de Henry :

$$K_1^{LV} = \frac{H_{1/2}}{P} \quad (I.153)$$

VI.4. EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE (ELL)

Comme les équilibres liquide-vapeur, les équilibres liquide-liquide sont sélectifs, et mis en jeu dans les procédés de séparation par des solvants (extractions LL). De plus, leur prédiction est délicate car elle repose sur la connaissance des déviations à l'idéalité.

Il faut savoir que les équilibres liquide-liquide sont généralement sensibles aux variations de température et de pression. Ces variations peuvent provoquer l'extension ou le rétrécissement du domaine de démixtion. Une diminution de la pression peut provoquer par exemple l'apparition d'une phase vapeur et donc d'un équilibre liquide-liquide-vapeur.

L'équilibre entre deux phases liquides L_1 et L_2 repose sur la règle générale des égalités du potentiel chimique ou des fugacités :

$$\mu_i^{L_1} = \mu_i^{L_2} \quad (i = 1, n) \quad (\text{I.154})$$

$$f_i^{L_1} = f_i^{L_2} \quad (i = 1, n) \quad (\text{I.155})$$

En appliquant une méthode de calcul des fugacités dérivant d'une expression des coefficients d'activité et en notant que la fugacité de référence est la même pour les deux phases liquides, la condition d'équilibre sera réduite à l'égalité des activités :

$$\gamma_i^{L_1} x_i^{L_1} = \gamma_i^{L_2} x_i^{L_2} \quad \text{ou} \quad a_i^{L_1} = a_i^{L_2} \quad (\text{I.156})$$

Comme nous le voyons, l'équilibre liquide-liquide ne dépend que des déviations à l'idéalité. Il en est ainsi de la constante d'équilibre K^{LL} :

$$K_i^{LL} = \frac{x_i^{L_2}}{x_i^{L_1}} = \frac{\gamma_i^{L_1}}{\gamma_i^{L_2}} \quad (\text{I.157})$$

En biologie, peu de données d'équilibres liquide-liquide sont disponibles pour étudier l'écart à l'idéalité des solutions aqueuses. Par contre, en génie chimique et en pétrochimie, le phénomène de démixtion de deux phases liquides présente une importance considérable. Ce phénomène est mis à profit, par exemple, dans les procédés de séparation par extraction liquide-liquide (Higashiuchi *et al.*, 1997 ; Kirbaşlar *et al.*, 2006). Aussi, dans les gisements pétroliers, les hydrocarbures se trouvent souvent en présence d'une phase

liquide aqueuse riche en sels ; en raffinage on fait souvent appel à la distillation en présence de vapeur d'eau (« stripping ») pour la distillation des coupes lourdes.

VI.5. EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE (ELS)

Il existe de nombreuses applications, dans l'industrie alimentaire, qui se basent sur la connaissance des propriétés thermodynamiques liées aux équilibres liquide-solide (ELS), telles que la solubilité des sucres ou des sels dans l'eau ou la congélation d'aliments contenant une phase aqueuse ou organique.

Selon le domaine de température et selon la composition du mélange, la structure des constituants en phase solide n'est pas la même et peut exister sous diverses structures ou formes allotropiques. Il faut remarquer que la pression ne joue pas un rôle important dans ces équilibres, puisque de l'état initial jusqu'à l'état final, toutes les phases concernées sont condensées.

Comme pour les ELV et les ELL, nous nous proposons d'établir les relations thermodynamiques entre les activités des espèces présentes dans les mélanges liquide-solide et les propriétés d'ELS.

Dans ce qui suit, nous établirons la relation d'équilibre pour un système dans lequel il y a une phase liquide et une phase solide constituée par un corps pur. Désignons par l'indice « i » le constituant qui se solidifie, par $f_i^{0,S}$ et $f_i^{0,L}$ les valeurs des fugacités à l'état pur, en phase solide et liquide, respectivement et par x_i et γ_i^L la fraction molaire et le coefficient d'activité en phase liquide. L'état de référence choisi pour le constituant i dans la phase liquide est le corps pur liquide à T et P. Cet état est instable dès lors que la température est inférieure à la température de fusion T_m du corps. Pour la phase solide, on adopte l'état de référence corps pur solide à T et P.

L'égalité des fugacités de ce constituant dans les deux phases s'écrit de la façon suivante :

$$f_i^{0,S} = f_i^{0,L} x_i \gamma_i^L \quad (I.158)$$

Le rapport $f_i^{0,L}/f_i^{0,S}$ est lié à la variation d'enthalpie libre, ou du potentiel chimique, qui accompagne, pour le corps pur, à la température T , le passage de l'état solide à l'état liquide, de telle sorte que nous pouvons écrire la relation précédente sous la forme :

$$-\ln(x_i \gamma_i^L) = \ln\left(\frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}}\right) = \frac{\Delta\mu_i^0(T)}{R T} \quad (I.159)$$

Cette variation de potentiel chimique n'est pas connue, mais peut être évaluée en fonction de sa valeur à la température de fusion T_m du constituant d'après la relation suivante :

$$\frac{\Delta\mu_i^0(T)}{R T} = \frac{\Delta\mu_i^0(T_m)}{R T_m} + \int_{T_m}^T \frac{d\left(\frac{\Delta\mu_i^0(T)}{R T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (I.160)$$

avec $\Delta\mu_i^0(T_m)/R T_m = 0$ puisqu'à T_m il y a équilibre entre les deux états, solide et liquide, du corps pur.

En appliquant l'équation I.71, qui donne la relation entre l'enthalpie et le potentiel chimique, on obtient :

$$\frac{\Delta\mu_i^0(T)}{R T} = \int_{T_m}^T \frac{d\left(\frac{\Delta\mu_i^0(T)}{R T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} d\left(\frac{1}{T}\right) = \int_{T_m}^T \frac{\Delta h_{m,i}^0(T)}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (I.161)$$

$\Delta h_{m,i}^0(T)$ représente la variation de l'enthalpie accompagnant, pour le corps pur, à la température T , le passage de l'état solide à l'état liquide ; elle dépend de la température par l'intermédiaire des capacités calorifiques dont la différence est désignée par ΔCp_i^0 . En admettant que ce terme est indépendant de la température, on obtient :

$$\Delta h_{m,i}^0(T) = \Delta h_{m,i}^0(T_m) + \Delta Cp_i^0(T - T_m) \quad (I.162)$$

En combinant les deux relations précédentes et en intégrant nous pourrions alors relier l'activité du constituant i à des grandeurs expérimentalement mesurables :

$$-\ln(x_i \gamma_i^L) = \frac{\Delta h_{m,i}^0(T_m)}{R T_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C p_i^0}{R} \left(\ln \frac{T_m}{T} + 1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad (I.163)$$

Dans le cas d'une solution solide, la relation d'équilibre n'est pas la même et s'écrit ainsi :

$$f_i^{0,S} x_i^S \gamma_i^S = f_i^{0,L} x_i^L \gamma_i^L \quad (I.164)$$

f_i^0 , x_i et γ_i désignent respectivement les fugacités du constituant i à l'état pur, les fractions molaires et les coefficients d'activités ; les exposants L et S précisent l'état physique liquide ou solide.

Le rapport $f_i^{0,L}/f_i^{0,S}$ peut être évalué à l'aide de l'enthalpie de fusion et des différences de capacité calorifiques, comme précédemment. La relation d'équilibre devient :

$$-\ln \left(\frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} \right) = \frac{\Delta h_{m,i}^0(T_m)}{R T_m} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C p_i^0}{R} \left(\ln \frac{T_m}{T} + 1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad (I.165)$$

Ainsi, si nous connaissons les enthalpies de fusion standard, les capacités calorifiques et les températures de fusion des composés purs, nous pourrions calculer le rapport des activités des composés dans chaque phase et prendre en compte les déviations à l'idéalité en phase liquide. Il existe de plus en plus de données expérimentales de $\Delta h_{m,i}^0$, $\Delta C p_i^0$ et T_m , de corps purs comme l'eau, les sucres, les alcools, disponibles dans la littérature. L'exploitation de ces données est très utile pour le développement et la validation des modèles de mélanges liquides.

VI.6. PRESSION OSMOTIQUE ET COEFFICIENT OSMOTIQUE DES SOLUTIONS LIQUIDES

La pression osmotique des solutions liquides a été étudiée expérimentalement ; sa connaissance permet d'accéder aux masses molaires des solutés et aux interactions solvant-soluté. On exprime la pression osmotique Π d'une solution contenant un solvant S et un ou plusieurs solutés i , en fonction de la concentration en solutés, selon l'équation d'état suivante :

$$\Pi = \frac{R T M_s}{\bar{v}_s} \Phi_m \sum_i m_i \quad (\text{I.166})$$

où $\bar{v}_s$ est le volume molaire partiel du solvant, M_s la masse molaire du solvant, m_i la molalité de chaque soluté i et Φ_m le coefficient osmotique molal.

Le coefficient osmotique molal Φ_m est relié à l'activité du solvant a_s par la relation suivante :

$$\ln a_s = -M_s \sum_i m_i \Phi_m \quad (\text{I.167})$$

Il est possible également d'établir une relation entre le coefficient osmotique et le coefficient d'activité du soluté en partant de l'équation de Gibbs Duhem définie précédemment, ce qui donne :

$$\ln \gamma_i = (\Phi_m - 1) + \int (\Phi_m - 1) d \ln m_i \quad (\text{I.168})$$

La connaissance de Φ_m peut donc permettre de calculer l'activité d'un corps et inversement. Dans la littérature, il existe plusieurs tables bibliographiques regroupant des données sur les coefficients osmotiques, dans des solutions aqueuses électrolytiques (Robinson et Stokes, 1955) et non électrolytiques (Miyajima *et al.*, 1983).

CONCLUSION

Une description générale de l'ensemble des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges a été effectuée. Tout au long de cette description, nous avons souligné le rôle que jouent les coefficients d'activité dans la représentation des écarts à l'idéalité des mélanges réels. L'étude de ces paramètres permet également de réconcilier un grand nombre de propriétés thermodynamiques. En effet, l'analyse des équilibres entre phases permet d'établir des relations entre les coefficients d'activité et les autres grandeurs thermodynamiques, telles que la solubilité des corps purs dans un solvant, ou les températures de fusion et d'ébullition de mélanges.

Aussi, l'application de méthodes prédictives est nécessaire pour estimer les coefficients d'activité et par conséquent, les autres propriétés thermodynamiques relatives aux constituants des mélanges comme l'activité de l'eau, le coefficient osmotique, la température d'ébullition, la température de fusion, la solubilité des solides ou des gaz, le pH...

L'étude des coefficients d'activité nécessite également de fixer un ER pour chaque composé ainsi qu'une échelle de définition. Par la suite, nous adopterons un ER corps pur liquide à T et P, hypothétique ou non, pour les espèces neutres et un ER corps à dilution infinie à T et P, pour les espèces ioniques.

Chapitre II :

Prédiction des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses : théories et modèles

INTRODUCTION

Les milieux biologiques (liquides ou solides) peuvent être définis, d'un point de vue macroscopique, comme un assemblage et une cohésion d'un grand nombre de molécules (eau, sels, sucres, protéines, ...), soumises à des forces d'attraction qui les maintiennent collées les unes contre les autres, tandis que les forces de répulsion leur imposent des structures d'empilement respectant leurs formes. De plus, dans un mélange liquide, ces molécules sont souvent mobiles et peuvent entrer en contact et provoquer ainsi des modifications de leur potentiel énergétique et des écarts à l'idéalité.

Pour une meilleure interprétation et corrélation du comportement thermodynamique des solutions aqueuses, une théorie des solutions doit donc exprimer les propriétés d'excès du mélange en fonction de ces forces intermoléculaires et de la structure fondamentale du liquide (arrangement et configuration des molécules dans l'espace).

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire, brièvement, les différents types d'interactions qui peuvent intervenir entre les éléments d'une solution, avant d'énumérer, par la suite, les différentes théories et modèles existants pour la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions.

I. DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES D'INTERACTIONS MOLECULAIRES EN SOLUTION AQUEUSE

Les interactions moléculaires varient selon leur force, leur spécificité et leur nature attractive ou répulsive ; les interactions répulsives sont non spécifiques et proviennent de répulsions stériques ou d'interactions électrostatiques, et les interactions attractives peuvent être faibles ou fortes, spécifiques ou non.

On peut rassembler toutes ces contributions énergétiques en deux grandes catégories :

- les interactions dites de longue portée, notées LR (long range), dues aux charges électriques et qui peuvent se manifester même à longue distance (contribution électrostatique) ; leur intensité dépend de la force ionique de la solution,
- les interactions dites de courte portée, notées SR (short range), qui sont générées par la proximité des molécules ; elles englobent les contributions physiques (interactions de van der Waals, les effets de structure) et les contributions chimiques (solvatation, association).

I.1. LES INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES

Les interactions électrostatiques sont présentes dans la plupart des liquides biologiques et alimentaires et peuvent être de type ion-ion, ion-dipôle ou dipôle-dipôle ; elles sont régies par des forces attractives ou répulsives selon que les charges en interaction sont de mêmes signes ou de signes opposés.

I.1.1. Interaction directe entre deux ions

L'énergie potentielle d'interaction entre deux charges z_1 et z_2 séparées par une distance r_{12} , dans un milieu de constante diélectrique (ou permittivité relative) ϵ , est donnée par la loi de Coulomb :

$$u_{\text{ion-ion}} = \frac{z_1 z_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{12}} \quad (\text{II.1})$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Les interactions ion-ion sont intenses et de longue portée ; leur intensité dépend fortement de la constante diélectrique du solvant ; par exemple, la constante diélectrique de l'eau vaut $80\epsilon_0$, ce qui signifie que les énergies d'interaction ionique $u_{\text{ion-ion}}$ sont considérablement diminuées en milieux aqueux par rapport à l'air libre ($\epsilon = 1$), d'où la dissolution de la plupart des cristaux salins dans l'eau.

Ces interactions contribuent, de manière dominante, à la cohésion des cristaux ioniques (sels cristallisés) et des liquides ioniques (sels fondus). En milieu biologique, elles sont fortes mais ne stabilisent pas les protéines. En effet, en milieu aqueux, les acides aminés exposés à la surface de la protéine et portant des charges opposées, sont très solvatés, ce qui réduit considérablement l'interaction entre les charges, qui a lieu le plus souvent à une distance très faible.

I.1.2. Interaction entre un ion et une molécule polaire (dipôle)

L'énergie d'interaction entre un ion de charge z_1 et un dipôle de moment permanent μ_2 séparés par une distance r (distance entre l'ion et le centre du dipôle), dans un milieu de constante diélectrique ϵ , est fonction de l'orientation du dipôle ; celui-ci tend à s'orienter dans la direction d'attraction maximale. L'expression générale de cette énergie s'écrit :

$$u_{\text{ion-dipôle}} = -\frac{z_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \cos \theta \quad (\text{II.2})$$

Il s'agit également d'une interaction de longue portée, ayant deux caractéristiques importantes : elle décroît avec la distance ion-dipôle comme r^{-2} , donc plus rapidement que l'interaction entre deux ions, et elle dépend de l'orientation du dipôle par rapport à l'ion. Cette dernière caractéristique joue un rôle essentiel dans les mécanismes de solvation où les dipôles se réorientent autour des ions de la solution. Dans le cas des macromolécules biologiques, les dipôles ne sont en général pas libres de tourner pour des raisons structurales et l'énergie d'interaction n'est importante que dans les parties hydrophobes de la molécule.

Les potentiels d'interaction ion-solvant sont souvent utilisés, de manière directe, dans les simulations numériques des structures de mélanges ion-solvant, ou de manière indirecte, dans l'interprétation des données expérimentales relatives à ces mélanges.

Il faut souligner toutefois que les interactions ion-solvant exercent souvent une forte influence sur les interactions ion-ion de courte portée ; ceci se produit lorsque les

couches d'hydratation qui entourent chaque ion se chevauchent sensiblement suite au rapprochement de deux ions hydratés (Pitzer, 1991).

I.1.3. Interaction entre deux molécules polaires

L'énergie d'interaction entre deux dipôles de moments μ_1 et μ_2 , dépend de leurs orientations relatives. Les dipôles ont tendance, en effet, à s'aligner dans la direction d'attraction maximale ; l'expression de l'énergie d'attraction s'écrit alors :

$$u_{\text{dipôle_dipôle}} = - \frac{2\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r^3} \quad (\text{II.3})$$

Cette expression n'est valide que si l'on considère que les dipôles sont fixes dans une position d'attraction maximale. Ici aussi, l'énergie d'interaction décroît avec la distance entre les deux dipôles (elle est proportionnelle à r^{-3}).

I.2. INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Elles surviennent entre molécules non polaires. Les interactions de van der Waals englobent trois types de contributions : l'effet de Keesom (interaction dipôle-dipôle), l'effet d'induction de Debye (interaction dipôle-dipôle induit) et l'effet de dispersion de London (interaction dipôle induit-dipôle induit). Elles sont le résultat d'un moment dipolaire induit dans une molécule par la position asymétrique des nuages d'électrons autour des protons. En effet, même à l'état fondamental, les électrons d'un atome ou d'une molécule sont en mouvement continu et leur configuration instantanée peut correspondre à une distribution de charges non uniforme, donc à un dipôle ; ce dernier peut interagir ensuite avec les électrons d'une molécule voisine et induire un autre dipôle. La force résultante entre les dipôles est attractive. La longueur des liaisons varie entre 0,1 et 0,4 nm et leur énergie potentielle entre 1 et 20 kJ.mole⁻¹.

L'énergie potentielle qui en résulte est donnée par la relation :

$$E_p = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^n} \quad (\text{II.4})$$

C'est la somme des énergies d'interaction ($-a r^{-6}$) et de l'énergie de répulsion ($b r^{-n}$) ; n est compris entre 10 et 16. Un accroissement de r conduit à une diminution plus forte de la répulsion que de l'attraction. L'interaction de van der Waals rend ainsi compte de la cohésion de la plupart des liquides moléculaires.

I.3. LES LIAISONS HYDROGENE

Les liaisons hydrogène (liaisons H) sont un cas particulier des interactions électrostatiques dipôle-dipôle. Elles peuvent être, aussi, la résultante de forces de van der Waals ou de transferts de charges.

Les liaisons H sont spécifiques et interviennent entre un atome électronégatif, tel que O, N, F, Cl, et un atome d'hydrogène H ayant une tendance à se polariser positivement. La force des liaisons H dépend de l'électronégativité et de l'orientation des atomes donneurs et des atomes récepteurs d'électrons. L'énergie des liaisons hydrogène est comprise généralement entre 10 et 40 kJ.mole^{-1} , ce qui les rend plus fortes que les liaisons de van der Waals mais nettement plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 kJ.mole^{-1}).

Les liaisons hydrogène ne se présentent que dans des cas limités mais peuvent prendre une très grande importance pratique ; les deux manifestations les plus connues de ces liaisons sont la structure de la glace et de l'eau, ainsi que la structure en double hélice de l'ADN.

I.4. LES LIAISONS HYDROPHOBES

Les molécules dépourvues de groupes chargés (appelées également molécules apolaires) ou d'atomes capables de former des liaisons hydrogène sont dénommées substances hydrophobes. Lorsque ces molécules sont introduites dans un milieu aqueux, elles se réarrangent de manière à former des structures tétraédriques maintenues par des ponts hydrogène polaires (Dickinson et McClements, 1996). Les molécules d'eau, quand à elles, se réorganisent pour former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules selon

leur mode habituel. L'effet hydrophobe est en réalité un comportement de ségrégation des molécules apolaires sous l'effet des propriétés très particulières de l'eau (en particulier de la valeur élevée de sa constante diélectrique). D'un point de vue thermodynamique, la diminution du nombre de molécules d'eau enrobant les groupes non polaires et le regroupement de ces derniers s'accompagnent d'un gain net d'entropie ($\Delta S > 0$) de la solution.

L'effet hydrophobe constitue un facteur déterminant dans la structure spatiale des macromolécules biologiques en milieu aqueux. Les protéines, par exemple, forment une sorte de « micelle intramoléculaire » dans laquelle les chaînes latérales apolaires d'acides aminés interagissent à l'abri de l'eau. Ce type d'interaction fait partie des forces de faible énergie (20 à 30 kJ.mole⁻¹).

I.5. LES EFFETS DE STRUCTURE

Les forces moléculaires entre les molécules non sphériques ne dépendent pas seulement des distances qui les séparent mais également de leurs orientations. Cet effet de la configuration moléculaire est d'autant plus important que les températures sont faibles et que la distance qui sépare les molécules est petite ; ceci s'observe en particulier dans les états condensés (Prausnitz et *al.*, 1999).

La structure physique des molécules et leurs différences de taille géométrique jouent donc un rôle important dans la caractérisation de l'écart à l'idéalité des solutions aqueuses.

I.6. LES FORCES CHIMIQUES

En plus des forces physiques intermoléculaires décrites précédemment (interactions électrostatiques, forces de van der Waals, effets de structure), il existe des forces d'attraction spécifiques qui conduisent à la formation de nouvelles espèces moléculaires ; ces forces sont appelées forces chimiques et jouent un rôle important dans la détermination des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses (Prausnitz et *al.*, 1999).

Les réactions issues des interactions moléculaires de nature chimique peuvent être classées en deux catégories : les réactions d'association, qui interviennent entre certaines molécules susceptibles de former des liaisons hydrogène et de créer par conséquent des polymères, et les réactions de solvation, qui ont lieu lorsque les molécules de différentes espèces (solvants et solutés) ont tendance à former des complexes. Cette aptitude qu'ont certaines molécules à se solvater ou à s'associer est étroitement liée à leur structure électronique.

Les interactions de nature chimique sont strictement liées aux propriétés chimiques des molécules et se manifestent à courte distance ; ce sont donc des forces spécifiques de courte portée. Elles sont très courantes dans les mélanges liquides, en particulier celles liées aux réactions de solvation, et influencent fortement leur comportement thermodynamique. Plusieurs mesures expérimentales ont été réalisées, et de nombreuses études de dynamique moléculaire ont été menées, pour apporter des informations concernant ce type d'interaction (Rahman et Stillinger, 1971 ; Dougherty et Howard, 1998 ; Engelsen *et al.*, 2001 ; Starzak et Mathlouthi, 2002 ; etc.), mais jusqu'à nos jours, les connaissances acquises restent insuffisantes.

II. METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES ENTRE PHASES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES

Il est assez rare que l'on dispose, pour tous les constituants d'un mélange, de l'ensemble complet des valeurs des propriétés thermodynamiques (volume molaire, enthalpie, entropie, capacité calorifique,...) dans tout le domaine de pression et de température, à l'état corps pur. De plus, nous venons de voir que l'écart à l'idéalité, dans les solutions aqueuses réelles, est dû aux différences de taille et à la configuration des molécules, ainsi qu'aux interactions qui peuvent intervenir entre les corps présents dans ces solutions.

Il est donc essentiel de disposer de méthodes prédictives, qui, à partir de connaissances restreintes, permettent de traduire les contributions énergétiques entre les

molécules en termes de coefficients d'activité. Ces méthodes existent, et présentent chacune des avantages et des inconvénients dans leurs applications.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de présenter quelques méthodes largement appliquées dans la modélisation des propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses.

II.1. LES EQUATIONS D'ETAT

Les équations d'état sont très employées en pétrochimie et en chimie ; elles jouent un rôle central dans la conception des unités de synthèse et de séparation. Comme nous l'avons décrit précédemment, les équations d'état sont des relations entre la température, la pression, la quantité de matière et le volume occupé par un système. Elles s'écrivent sous la forme : $E(T, P, V, x) = 0$, où x représente le vecteur composition (nombre de moles), et $x = 1$ pour un corps pur.

L'utilisation des équations d'état pour estimer les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges a fait l'objet de nombreuses recherches depuis déjà plus d'un siècle. En effet, depuis que van der Waals a proposé sa très célèbre équation d'état cubique en 1873, un très grand nombre de publications a vu le jour, dont une grande majorité concernant les gaz ; ceci est lié, d'une part, à la disponibilité de données expérimentales concernant les paramètres P, V, T , et d'autre part, aux considérations théoriques sur la constitution des atomes et des molécules ainsi qu'aux interactions qui restent relativement faibles dans le cas des gaz.

Cet intérêt porté pour les équations d'état trouve son origine dans l'aptitude de ces équations, bien que simplifiées, à permettre le calcul de l'ensemble des propriétés thermodynamiques des corps purs, en particulier les équilibres de phases. Ces calculs sont menés de manière cohérente et les résultats obtenus vérifient les relations générales qui lient les conditions de température, de pression et les fonctions thermodynamiques. Il s'agit donc d'une voie fructueuse, à condition que le domaine d'application de ces équations soit bien précisé et respecté : quels composés, quelles conditions et quelles propriétés ?

Dans ce qui suit, nous présenterons les équations d'état les plus connues et les plus utilisées dans le domaine du génie des procédés.

II.1.1. Equation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants

La première équation d'état qui a été développée est celle des gaz parfaits :

$$P V = n R T \quad (II.5)$$

où V représente le volume total du gaz, n le nombre de moles du gaz constituant le système et R la constante molaire des gaz parfaits ($R = 8,3143 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il s'agit de l'équation d'état la plus simple qui rend compte du comportement des gaz réels sous une faible pression (voisine de la pression atmosphérique).

Pour un gaz réel, nous pouvons décrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait en introduisant un facteur de compressibilité Z :

$$P v = Z R T \quad (II.6)$$

où v représente le volume molaire du gaz.

van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour les fluides simples avec des molécules sphériques, comme les gaz rares et le méthane, ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r définis de la manière suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (II.7)$$

où T_c et P_c sont la température critique et la pression critique, respectivement. Ainsi, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r , P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z : c'est la loi des états correspondants.

II.1.2. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel

Pour calculer correctement les fugacités dans un mélange de gaz, il est beaucoup plus avantageux d'appliquer une équation d'état dont les paramètres ont une signification physique et peuvent être directement reliés aux forces intermoléculaires.

Plusieurs équations d'état ont été proposées ; la majorité d'entre elles sont empiriques ou semi empiriques et sont souvent basées sur des hypothèses approximatives. La seule équation d'état fondée sur des bases théoriques solides et traduisant correctement l'écart à l'idéalité des mélanges gazeux est l'équation du Viriel qui consiste en un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent et qui correspond à une masse volumique nulle. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$Z = \frac{P v}{R T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (\text{II.8})$$

Les coefficients B, C, ... sont appelés, respectivement, second, troisième,... coefficient du Viriel et sont associés, respectivement, aux interactions deux à deux, trois à trois, ... Pour un fluide pur, les coefficients du Viriel ne dépendent que de la température.

On peut également définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B' P + C' P^2 + \dots \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres B et C sont liés aux coefficients du Viriel par les relations:

$$B' = \frac{B}{R T} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad (\text{II.10})$$

Si la fonction Z (T,v) correspond bien avec l'expérience, alors les coefficients du Viriel pourront être considérés comme des propriétés physiques définies. Pour cela, il est important que l'équation d'état considérée puisse représenter correctement le fluide en question.

Toutefois, ces développements en série ne sont pas considérés vraiment comme des équations d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation approchée.

II.1.3. Les équations d'état cubiques

La première équation d'état à fournir une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et à prendre en compte les interactions entre les molécules dans

l'équation des gaz parfaits est celle de van der Waals, développée en 1899 ; elle s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II.11})$$

où a désigne le paramètre d'interaction (paramètre énergétique) et b le covolume molaire. La détermination de a et b s'effectue au point critique où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II.12})$$

Ainsi, on trouve :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II.13})$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{II.14})$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = 0,375 \quad (\text{II.15})$$

Cette équation fut la première à traduire l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et à rendre compte de l'existence d'un point critique. Toutefois, elle reste imprécise quant à la prédiction du facteur de compressibilité critique Z_c et des pressions de saturation.

A cause de ces insuffisances et afin d'améliorer la précision de l'équation d'état de van der Waals, plusieurs modifications lui ont été apportées, telles que la modification empirique du terme d'attraction de van der Waals proposée par Redlich-Kwong (1949), l'équation de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) et celle de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976) dont l'application principale concerne le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges sous pression. Ces deux équations sont couramment utilisées en pétrochimie, particulièrement dans l'exploitation des gisements pétroliers et le raffinage.

Les équations d'état cubiques n'ont pas cessé d'évoluer et des améliorations leur ont toujours été apportées, en faisant intervenir à chaque fois des paramètres

supplémentaires, dans le but d'améliorer la qualité des prédictions concernant les corps purs et les mélanges. Les avantages liés à l'utilisation de ces équations d'état résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales, un temps de simulation relativement court et conduisent surtout à une bonne estimation des équilibres liquide-vapeur pour un grand nombre d'hydrocarbures. Cependant, ces équations présentent d'importantes limitations et restent incapables de représenter, avec une précision satisfaisante, tout le comportement thermodynamique d'un corps pur, notamment dans la région critique.

II.1.4. Conclusions relatives aux équations d'état

Les équations d'état ne peuvent pas satisfaire tous les besoins. Pour les appliquer, il faut considérer :

- la définition du domaine d'application de ces équations (quels composés, quelles propriétés et quels domaines de pression et de température). Les principaux problèmes qui se posent concernent souvent l'extrapolation de ces équations aux températures supérieures à la température critique, ou vers les faibles températures.
- la nécessité de disposer de données expérimentales sur les données critiques des corps purs pour l'application des équations d'état ; or ces données ne sont pas toujours disponibles, et elles sont même hypothétiques pour la majorité des composés ; tel est le cas des sucres qui n'existent jamais à l'état liquide car ils sont dénaturés à la fusion, et il n'existe donc pas de détermination expérimentale du point critique pour ces composés.
- la complexité de l'expression mathématique qui risque d'introduire des incohérences graves aux limites du domaine d'utilisation de l'équation d'état, ou en extrapolation.

De plus, ces équations d'état représentent bien le comportement des composés non ou faiblement polaires dans une large gamme de pression. Elles ne sont cependant pas bien adaptées pour les constituants polaires dans lesquels les interactions en phase liquide sont importantes (interactions de nature chimique ou électrostatique), ce qui est le cas des milieux biologiques et alimentaires où la phase liquide majoritaire est presque toujours l'eau.

Aussi, compte tenu des difficultés que l'on peut rencontrer lors de l'application de ces équations, cette méthodologie sera abandonnée, dans le cadre de ce travail, au profit d'un traitement des systèmes thermodynamiques par des modèles de l'enthalpie libre d'excès.

II.2. MODELES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Nous savons que les écarts à l'idéalité sur les équilibres de phases sont attribués à des interactions moléculaires de type SR et LR. Ces déviations sont souvent non négligeables et nous les exprimons par des grandeurs d'excès (volume d'excès, entropie d'excès, enthalpie libre d'excès), en effectuant la somme de chaque contribution :

$$g^E = g^{E,SR} + g^{E,LR} \quad (II.16)$$

ce qui donne en termes de coefficients d'activité :

$$\gamma_i^E = \gamma_i^{E,SR} + \gamma_i^{E,LR} \quad (II.17)$$

Les coefficients d'activité des espèces i dans les solutions aqueuses ne peuvent donc être estimés qu'à partir de modèles qui prennent en compte, à la fois les interactions de courte portée (interactions physiques et chimiques) et de longue portée (interactions électrostatiques).

II.2.1. Les modèles d'interactions physiques

Différents modèles d'interactions physiques ont été développés pour représenter l'enthalpie libre d'excès et les coefficients d'activité, dans des mélanges liquides non idéaux, en fonction de la composition et de la température. Selon la performance de ces modèles, la prédiction des coefficients d'activité permet ensuite d'accéder plus facilement à l'ensemble des propriétés d'équilibre des mélanges réels. Il faut noter que la robustesse des modèles et leur aptitude à représenter les propriétés thermodynamiques des solutions dépend en grande partie de la quantité et de la qualité des informations expérimentales.

Dans ce qui suit, nous nous proposons de diviser ces modèles, selon qu'ils nécessitent des données expérimentales ou pas, en deux catégories : les modèles semi-

prédictifs et les modèles prédictifs. Nous avons reporté dans l'annexe 3, les expressions des principaux modèles, prédictifs et semi prédictifs, de coefficients d'activité, appliqués aux mélanges liquides.

II.2.1.1. Les modèles semi prédictifs

II.2.1.1.1. Les modèles de solutions régulières

- **Modèle de Margules** : c'est l'un des modèles d'enthalpie libre d'excès les plus simples ; il peut être considéré comme une corrélation mathématique, plutôt que comme un modèle, étant donné qu'il utilise des paramètres empiriques n'ayant aucune signification théorique. L'application de ce modèle reste, en pratique, limitée à des systèmes binaires car il faut disposer d'un certain nombre de données expérimentales de bonne qualité pour étendre son application aux solutions plus complexes.

- **Modèle de Van Laar** : ce modèle est considéré comme le premier modèle qui relie l'enthalpie libre d'excès à des considérations moléculaires. En effet, van Laar applique, dans son modèle, l'équation d'état de van der Waals pour prédire les propriétés volumétriques des corps purs et des mélanges, en s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices qui ont permis de résoudre le problème sans pour autant se détacher de la réalité physique. Ainsi, pour un mélange de deux liquides purs, à température et pression constantes, van Laar néglige l'entropie d'excès s^E et le volume d'excès v^E du mélange et relie la variation de l'énergie interne u^E , provoquée par le mélange des deux liquides purs, aux paramètres a et b de l'équation de van der Waals, afin d'exprimer les coefficients d'activité. L'application de cette théorie n'est pas souvent en adéquation avec les données expérimentales, à cause de l'utilisation de l'équation de van der Waals et de la règle de mélange qui ne fait intervenir que des paramètres relatifs aux corps purs. Ce modèle peut, par contre, estimer avec succès les coefficients d'activités dans des mélanges binaires.

- **Modèle de Scatchard-Hildebrand** : quelques années après le modèle de van Laar, Scatchard et Hildebrand ont défini les solutions régulières comme étant des solutions où le mélange des constituants se fait aussi sans entropie d'excès ($s^E = 0$) à température et volume constants ($v^E = 0$) ; en d'autres termes ($g^E = u^E$) ; ils ont supposé, de plus, que la distribution des molécules dans la solution est aléatoire et que l'énergie d'interaction

dépend uniquement de la distance qui les sépare. Scatchard et Hildebrand ont donc réalisé, chacun de leur côté, que la théorie de van Laar peut être largement améliorée en levant les limitations dues à l'équation de van der Waals. Ils ont défini pour cela un paramètre c , par la relation suivante :

$$c = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{v^L} \quad (\text{II.18})$$

où Δh_{vap} est l'énergie de vaporisation complète du liquide, c'est-à-dire le changement d'énergie qui accompagne le passage isotherme de l'état liquide saturé à l'état gaz idéal, v^L est le volume molaire liquide et c est la densité d'énergie de cohésion du liquide pur. Scatchard et Hildebrand expriment ensuite g^E et les coefficients d'activité en utilisant une règle de mélange simple qui tient compte des interactions entre les constituants du mélange. Cette règle permet une représentation correcte des coefficients d'activité pour les solutions contenant des composés non polaires et pour lesquelles l'écart à l'idéalité est faible.

Les modèles de solutions régulières restent non applicables à des mélanges contenant des composés polaires ou dans lesquels peuvent s'établir des liaisons hydrogène entre les molécules ou aussi dans des mélanges contenant de grandes molécules (polymères).

II.2.1.1.2. Les modèles de solutions athermiques : théorie de Flory et Huggins

Flory (1942) et Huggins (1942) ont développé, séparément, une expression de l'entropie combinatoire, qui s'applique aux solutions contenant des molécules à chaînes flexibles et de tailles différentes en supposant que l'enthalpie du mélange est nulle (les molécules sont mélangées sans libération de chaleur), d'où le nom de « solutions athermiques ». Cette théorie ne peut pas décrire précisément les propriétés thermodynamiques des solutions, mais elle peut être appliquée pour décrire la stabilité d'une solution de macromolécules (polymères). En effet, elle considère que le liquide a une structure cristalline dans laquelle les molécules ne se déplacent pas de manière totalement indépendante, comme dans un gaz, mais qu'elles ont plutôt tendance à rester dans une petite région avec une position plus ou moins fixe dans l'espace.

Pour appliquer cette théorie aux solutions réelles de polymères, un terme semi-empirique a été rajouté pour le calcul des propriétés d'excès du mélange. Ce terme ressemble à celui utilisé par Scatchard et Hildebrand ; l'enthalpie d'excès est supposée proportionnelle au volume de la solution et au produit des fractions volumiques, et la densité d'énergie de cohésion c est remplacée par un coefficient d'interaction χ de Flory, qui caractérise à la fois les interactions énergétiques polymère-polymère, solvant-solvant et polymère-solvant. Pour une solution athermique, χ vaut 0.

Cette théorie est aujourd'hui considérée comme la pierre angulaire de la thermodynamique des polymères en solution. Elle est à la base de plusieurs modèles modernes, spécifiques aux solutions de macromolécules. Toutefois, elle reste mieux adaptée pour prendre en compte les différences de taille des molécules que pour représenter l'enthalpie de mélange dans des solutions non régulières ($s^E \neq 0$).

II.2.1.1.3. Les modèles basés sur le concept de la « composition locale »

Le concept de « composition locale » a été introduit par Wilson (1964); il est à l'origine des modèles qui se sont révélés les meilleurs pour la corrélation et la prédiction des déviations à l'idéalité dans les mélanges liquides (équation de Wilson, modèles NRTL, UNIQUAC). Dans ces modèles, on s'intéresse à la taille et à la répartition locale des molécules (environnement d'une molécule dans la solution) ainsi qu'aux forces intermoléculaires. Sur ces bases, un bilan énergétique du mélange est établi, avec l'introduction d'approximations pour évaluer les compositions locales ; et il convient de passer, ensuite, du bilan énergétique à l'enthalpie libre d'excès.

- **Modèle de Wilson** : il est fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. Pour représenter les propriétés des solutions, ce modèle considère une molécule de type i , entourée par des molécules de type i et j , et il a recours ensuite, à la thermodynamique statistique pour exprimer la probabilité de trouver un type de molécule donné autour d'un autre. Pour un système binaire, le modèle de Wilson utilise deux paramètres ajustables, Λ_{12} et Λ_{21} , qui sont reliés aux volumes molaires liquides des corps purs et aux différences d'énergie d'interaction $u_{ij}-u_{ii}$. Ce modèle a été appliqué à un très grand nombre de systèmes polaires ou non polaires, et permet leur représentation d'une

manière très satisfaisante. Toutefois, en raison de sa forme mathématique, le modèle de Wilson ne peut jamais représenter les propriétés d'équilibre liquide-liquide.

- **Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)** : l'équation NRTL a été proposée par Renon et Prausnitz (1968) qui reprennent l'expression, déjà utilisée par Wilson, de l'énergie interne du mélange en fonction des compositions locales, afin d'obtenir une équation générale applicable à des systèmes totalement ou partiellement miscibles. Dans ce modèle Renon et Prausnitz calculent les propriétés d'excès d'un mélange réel à partir des paramètres d'interactions C_{ij} , en introduisant un troisième paramètre empirique, noté α_{ij} , qui est une constante caractérisant la tendance des composés à se mélanger de façon aléatoire ; avec $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Les valeurs standard de α sont 0,2 pour les systèmes peu polaires et 0,3 pour les systèmes polaires ; ces valeurs augmentent avec la complexité des interactions i-j.

- **Modèle UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical)** : le modèle UNIQUAC, proposé par Abrams et Prausnitz (1975) et amélioré par Maurer et Prausnitz (1978), est lui aussi fondé sur le concept de composition locale. Il exprime, en effet, le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la surface externe des molécules. Dans ce modèle, la molécule de constituant i est décomposée en r_i segments, et sa surface externe est caractérisée par un paramètre q_i . Cette molécule peut donc être en contact avec zq_i segments appartenant à des molécules voisines, z étant le nombre de coordination. Le modèle UNIQUAC établit une équation en deux parties, une partie « combinatoire » qui décrit la contribution entropique dominante et une partie « résiduelle » qui est due principalement aux forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie de mélange. La partie combinatoire est déterminée par la composition x_i et par la forme et la taille des molécules. Elle requiert uniquement des données relatives aux constituants purs. La partie résiduelle dépend, quant à elle, des forces entre les molécules, ces forces sont prises en compte par l'intermédiaire de paramètres d'interaction binaire τ_{ij} et τ_{ji} .

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès s'écrit alors :

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{g^E}{RT} = f_{\text{combinatoire}}(x_i, r_i, q_i) + f_{\text{résiduelle}}(x_i, q'_i, \tau_{ij}, \tau_{ji}) \quad (\text{II.20})$$

Le modèle UNIQUAC fait donc appel à deux sortes de paramètres :

- les paramètres représentatifs du volume r_i , de la surface géométrique externe q_i et de la surface d'interaction q'_i de chaque constituant pur i . Ces paramètres sont disponibles dans la littérature,
- les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et τ_{ji} , qui s'expriment en fonction des énergies d'interaction u_{ij} entre une molécule i et une autre molécule j , u_{ii} entre deux molécules i et u_{jj} entre deux molécules j . Ces paramètres sont ajustables par régression de données expérimentales.

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{-\frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji})N_A}{RT} \right) \quad (\text{II.21})$$

N_A désigne le nombre d'Avogadro.

En termes d'application, les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC, basés sur le concept de « composition locale », permettent une prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes plus complexes, pouvant contenir des composés polaires et non polaires ; par contre, leur faiblesse réside dans le fait qu'ils ne sont pas « totalement prédictifs », car ils utilisent des paramètres qui doivent être déterminés à partir de données expérimentales relatives au système traité, ou au moins aux mélanges binaires des constituants du système pris deux par deux. Celles-ci ne sont pas toujours disponibles ou fiables. Par contre, ces modèles présentent l'avantage de fournir des prédictions (généralement d'une précision raisonnable) pour les mélanges multi-constituants.

II.2.1.2. Les modèles prédictifs de contribution de groupes

Les modèles de contribution de groupes sont appliqués également au calcul des coefficients d'activité des constituants d'un mélange liquide. A la différence des modèles précédents, ils ne nécessitent pas de disposer de données expérimentales dès lors que les valeurs de leurs paramètres ont été ajustées. Ces dernières ont, en effet, été déterminées

pour un nombre important de mélanges différents. Ces modèles sont par conséquent considérés comme des modèles « prédictifs ».

On les appelle modèles de « contribution de groupes » car ils décrivent la molécule, dans un mélange, comme un agrégat de groupes fonctionnels obtenus par sa décomposition structurale. Les interactions moléculaires sur lesquelles sont fondés ces modèles sont alors les résultantes d'interactions entre ces groupes fonctionnels ; ce sont ces interactions qui sont considérées, par la suite, pour la représentation de la non-idéalité des mélanges liquides.

L'avantage fondamental de ces modèles est qu'ils apportent une simplification considérable puisque le nombre de groupes fonctionnels qui existent à l'état naturel est beaucoup plus faible que le nombre de composés chimiques, et qu'il est possible alors de calculer les interactions molécule-molécule pour des systèmes où les données expérimentales ne sont pas souvent disponibles.

Le concept de « contribution de groupes » a été suggéré il y a déjà longtemps par Langmuir, et plusieurs tentatives ont été menées pour établir des modèles dont la structure repose sur un principe de combinaisons des contributions de chacun des groupes composant une molécule pour le calcul des propriétés d'excès d'un mélange.

L'application de ces modèles présente toutefois certaines difficultés :

- il s'agit de méthodes prédictives mais moins précises que les modèles qui s'appuient directement sur des corrélations de données expérimentales concernant les mélanges binaires. Ceci est dû au fait que la contribution d'un groupe est toujours supposée la même, quel que soit son environnement dans la molécule qui le porte ;
- certaines structures échappent à la décomposition en groupes, il s'agit souvent de composés d'importance considérable (par exemple le méthanol), qui forment, par eux même, un groupe dont les propriétés structurales (volume, surface) sont parfois très différentes de celles des autres groupes ;
- ces méthodes restent mal adaptées au traitement des isomères puisque leur décomposition en groupes est identique.

Il faut noter, cependant, que dans le cadre de la conception de nouvelles molécules pour lesquelles bien souvent aucune donnée n'est disponible, les méthodes de contribution de groupes sont employées dans les phases de recherche préliminaire et qu'ensuite, la modélisation moléculaire ou les expériences s'imposent afin d'obtenir des résultats plus précis sur les propriétés physico-chimiques de ces molécules pour faciliter leur identification (Harper et *al.*, 1999).

Les méthodes de contribution de groupes restent donc très utilisées pour la prédiction des grandeurs d'excès de systèmes binaires ou mixtes, et notamment des milieux biologiques et alimentaires, dans la mesure où le nombre de données expérimentales disponibles pour ces systèmes est peu important. En plus, ces méthodes sont souples d'un point de vue mathématique, vu qu'elles permettent d'ajouter des termes supplémentaires afin d'étendre leur application à des systèmes plus complexes, pouvant contenir, par exemple, des polymères, des gaz dissous, des composés ioniques ou mettant en jeu des interactions spécifiques (association, solvation).

Parmi ces méthodes, deux apparaissent particulièrement crédibles, sur le plan des applications pour la détermination des coefficients d'activités, quand les données expérimentales sont rares ou inexistantes ; il s'agit de la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups) et UNIFAC (UNiversal Functional group Activity Coefficients).

Les méthodes ASOG et UNIFAC sont similaires dans leur principe : l'enthalpie libre molaire partielle d'excès est la somme de deux contributions combinatoire et résiduelle. Ce qui permet d'écrire en terme de coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} \quad (\text{II.22})$$

Les différences entre les deux méthodes découlent des modèles qui ont été choisis pour exprimer le terme combinatoire et le terme résiduel, ainsi que par la définition des groupes ; chacune propose des tables de paramètres pour une liste de groupes chimiques. UNIFAC a été utilisée avec succès dans la conception des colonnes de distillation, où il était nécessaire d'estimer les coefficients d'activité des constituants de mélanges, en raison du manque d'information expérimentale.

C'est ce modèle que nous présenterons et que nous adopterons, dans le cadre de ce travail, pour représenter les propriétés d'équilibres dans les solutions aqueuses, à un ou plusieurs constituants, et que nous tenterons d'adapter par la suite, aux mélanges liquides biologiques et alimentaires.

II.2.1.2.1. Le modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC a été proposé par Fredenslund *et al.* (1975) ; il représente l'extension du modèle UNIQUAC au concept des solutions de groupes et utilise également la même décomposition que UNIQUAC.

La partie combinatoire du modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (\text{II.23})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{avec } z = 10 \quad (\text{II.24})$$

où Φ_i et θ_i représentent les fractions de volume et de surface des constituants, respectivement.

Pour calculer les fractions Φ_i et θ_i , il faut connaître les paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux-ci peuvent être calculés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k , par des règles d'additivité simples :

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} R_k \quad (\text{II.25})$$

et

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} Q_k \quad (\text{II.26})$$

où NG est le nombre total de groupes qui constituent la molécule, $v_{k,i}$ est le nombre de groupes de type k dans la molécule i.

Le terme résiduel est exprimé ainsi :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (\text{II.27})$$

où Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k et $\Gamma_{k,i}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NG} \Theta_j \Psi_{j,k} \right) - \sum_{j=1}^{NG} \frac{\Theta_j \Psi_{k,j}}{\sum_{m=1}^{NG} \Theta_m \Psi_{m,j}} \right] \quad (\text{II.28})$$

Le terme Θ_k représente la fraction surfacique du groupe k dans la solution ; celle-ci est déduite de sa fraction molaire x_k par les expressions :

$$\Theta_k = \frac{x_k Q_k}{\sum_{m=1}^{NG} x_m Q_m} \quad (\text{II.29})$$

et :

$$x_l = \frac{\sum_j x_j v_{l,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}} \quad (\text{II.30})$$

Le terme $\Psi_{k,l}$ représente les interactions énergétiques entre les groupes k et l dans la solution. Ces interactions dépendent de la température :

$$\Psi_{k,l} = \exp \left(\frac{-a_{k,l}}{R T} \right) \quad (\text{II.31})$$

Les paramètres d'interaction sont déterminés par identification, en ajustant le modèle à des données expérimentales relatives à des systèmes binaires, voire ternaires.

Dans le cas des modèles NRTL et UNIQUAC, les paramètres d'interaction identifiés sur des données expérimentales pour un mélange binaire, sont ceux qui correspondent aux interactions entre les deux composés du mélange. Par contre, dans le cas du modèle UNIFAC, il y a plus de difficulté à identifier les paramètres d'interaction vu qu'ils sont communs à tous les mélanges contenant des groupes k et l. Il est par conséquent nécessaire de pouvoir les identifier à partir de données correspondant à un nombre maximum de mélanges contenant k et l, ce qui peut entraîner des difficultés numériques.

Il y a deux catégories de groupes déjà définis : les groupes « principaux » et les « sous-groupes ». Les groupes principaux sont actuellement au nombre de 50 et correspondent chacun à un type d'interaction, donc à un couple particulier de paramètres $a_{k,l}$. Pour certains de ces groupes principaux, des sous-groupes sont définis, qui diffèrent par les valeurs des paramètres R_k et Q_k , par exemple les sous-groupes CH_3 , CH_2 , CH et C pour le groupe principal CH_2 ; il y a au total 108 sous-groupes.

Depuis sa première définition, différentes modifications et extensions du modèle UNIFAC ont été apportées (Fredenslund et Rasmussen, 1985 ; Gmehling, 1986 ; Larsen *et al.*, 1987 ; Hansen *et al.*, 1991 ; Gmehling *et al.*, 1993 ; Kleiber, 1995 ; Wibawa *et al.*, 2002 ; Ferreira *et al.*, 2005) et la matrice des paramètres d'interactions entre les groupes $a_{k,l}$, déterminés par corrélation de données expérimentales, s'est considérablement étendue. Cette matrice a été établie, à l'origine, par Fredenslund *et al.* (1975) pour les propriétés d'équilibre liquide-vapeur et elle comprenait 18 groupes ; avec l'accroissement constant des données d'équilibre et les progrès qui ont été réalisés dans les techniques d'identification, de nouveaux groupes ont été introduits et beaucoup de paramètres manquants ont été complétés.

L'application du modèle UNIFAC au calcul des équilibres liquide-liquide est possible, mais il faut, cependant, utiliser une matrice de paramètres d'interaction spécialement adaptée (Magnussen *et al.*, 1981).

II.2.1.2.2. Les modifications du modèle UNIFAC

Outre les extensions apportées aux matrices des paramètres d'interaction, plusieurs modifications du modèle UNIFAC ont été proposées (Kikic *et al.*, 1980 ; Gmehling et Weidlich, 1986 ; Dang et Tassios, 1986 ; Larsen *et al.*, 1987 ; Hansen *et al.*, 1991 ; Gmehling *et al.*, 1993) ; elles sont principalement de deux types :

- Modifications de la partie combinatoire, et en particulier de la fraction volumique Φ_i , dans le but d'améliorer l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie.
- Prise en considération de la variation des paramètres d'interaction binaire entre groupes $a_{k,l}$ en fonction de la température.

Ces modifications ont donné de meilleures représentations empiriques des fonctions d'excès pour une large variété de mélanges liquides, en particulier lorsque l'eau est présente.

II.2.1.2.3. Les extensions du modèle UNIFAC

Comme nous venons de le voir, le modèle UNIFAC permet de traiter l'ensemble des problèmes classiques d'équilibres entre phases et représente avec succès les propriétés d'excès d'une grande partie des mélanges binaires ou mixtes. D'autres travaux ont été également entrepris pour tenter d'étendre ce modèle à des cas non initialement prévus ; on cite par exemple le cas des mélanges contenant des isomères ou les gaz condensables (O_2 , CO_2) qui ne peuvent pas être traités de façon satisfaisante par le modèle UNIFAC. Il est nécessaire, dans ce cas, de proposer d'autres expressions qui prennent en compte les effets de volume ou de surface de ces molécules. Le modèle UNIFAC a été largement appliqué également aux solutions de polymères, en particulier dans le calcul des équilibres liquide-vapeur des solutions de polymères et des solubilités de mélanges de polymères. L'application de ce modèle requiert la connaissance des volumes molaires des constituants et de la solution. Parmi les exemples de modèles UNIFAC appliqués aux solutions de polymères nous citons le modèle UNIFAC-FV proposé par Oishi et Prausnitz (1978), le modèle UNIFAC-ZM (Zhong *et al.*, 1996) et le modèle de Liu et Cheng (2005).

Les domaines d'application du modèle UNIFAC, relatifs à la température et à la pression, sont toutefois restreints (0 à 15 bars en pression et 275 à 425 K en température) ; et il est alors indispensable de coupler les modèles de coefficients d'activité avec des équations d'état pour obtenir des expressions utilisables en dehors de ces domaines. Cette opération a, cependant, comme inconvénient majeur de prédire les propriétés des corps purs avec une imprécision assez importante.

II.2.2. Les modèles d'interaction chimique

Les modèles que nous venons de citer précédemment décrivent la non idéalité des solutions en terme de forces intermoléculaires physiques non spécifiques. Les coefficients d'activité, estimés par ces modèles, sont uniquement reliés à des paramètres physiques liés à la taille des molécules et aux forces physiques qui interviennent entre elles.

Ces considérations ne sont pas toujours valables et des écarts à l'idéalité peuvent encore exister, malgré l'utilisation des modèles physiques. Pour tenir compte de ces déviations, on peut utiliser une approche alternative, basée sur un principe différent de celui des modèles physiques, qui suppose que, dans une solution, les molécules de soluté et les molécules de solvant interagissent ensemble pour former de nouvelles espèces chimiques ; l'écart à l'idéalité est dans ce cas la résultante de ces réactions chimiques.

Il existe deux types de réactions chimiques :

- **les réactions d'association** : elles entraînent la formation d'agrégats chimiques (ou de dimères, trimères, etc.) constitués par des monomères identiques ; elles peuvent être représentées par des relations de type :



où A et B représentent des monomères et n et m les degrés d'association (ou de polymérisation). Dans ce cas, la dimérisation est due aux liaisons hydrogène qui sont responsables de la plupart des formes d'associations dans les solutions liquides.

- **les réactions de solvation ou d'hydratation** : elles entraînent la formation d'agrégats chimiques de deux ou de plusieurs molécules qui ne sont pas toutes identiques ; elles peuvent être représentées par l'équation générale :



Ici aussi, la formation de nouvelles espèces peut être due aux liaisons hydrogène ou aux échanges d'électrons entre les molécules.

Dans ce qui suit, nous présenterons seulement le modèle basé sur les réactions de solvation.

II.2.2.1. Modèle de solvation

La théorie chimique énonce, dans sa première approximation, l'existence d'espèces chimiques distinctes dans une solution ; ces espèces sont supposées être en équilibre chimique et former une solution idéale, où l'activité de chaque espèce serait égale

à sa fraction molaire (Starzak et Peacock, 1998). Tout écart à l'idéalité de la solution est attribué, d'une manière exclusive, aux réactions chimiques qui ont lieu entre les molécules de solvant et les molécules de soluté.

Ainsi, si l'on considère un mélange binaire de deux espèces A et B, l'équilibre chimique qui s'établit entre elles s'écrit de la manière suivante :



La constante d'équilibre K est reliée aux activités des espèces par la relation suivante :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (\text{II.36})$$

où a_A et a_B sont les activités des molécules des monomères A et B et a_{AB} l'activité des molécules du dimère AB.

Si la solution est formée par n_1 moles de A et n_2 moles de B, et si à l'équilibre, n_{AB} moles de complexe AB sont formées, les fractions molaires « vraies » x de A, B et AB sont fournies par les bilans matière :

$$x_A = \frac{n_1 - n_{AB}}{n_T} \quad (\text{II.37})$$

$$x_B = \frac{n_2 - n_{AB}}{n_T} \quad (\text{II.38})$$

$$x_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_T} \quad (\text{II.39})$$

n_T étant le nombre de moles total, donné par la relation : $n_T = n_1 + n_2 - n_{AB}$.

La théorie chimique des solutions considère que les trois espèces en équilibre, A, B et AB forment une solution idéale. Par conséquent, l'activité de chaque espèce sera égale à sa fraction molaire « vraie ».

Les fractions molaires « apparentes » z_1 et z_2 des deux composés A et B, respectivement, sont données par les relations :

$$z_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{II.40})$$

et

$$z_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{II.41})$$

Une fois que toutes les espèces présentes dans le mélange sont définies, il est possible ensuite d'établir une expression de l'énergie libre molaire d'excès g^E du mélange, en fonction des concentrations des espèces présentes et de la constante d'équilibre K.

Les coefficients d'activité de ces composés sont :

$$\gamma_1 = \frac{a_A}{z_1} \quad (\text{II.42})$$

et

$$\gamma_2 = \frac{a_B}{z_2} \quad (\text{II.43})$$

En considérant que $a_A = x_A$ et $a_B = x_B$ (solution idéale), et en appliquant la substitution et le réarrangement algébrique, on obtient :

$$\gamma_1 = \frac{k z_1 - 2 + 2(1 - k z_1 z_2)^{1/2}}{k z_1^2} \quad (\text{II.44})$$

$$\gamma_2 = \frac{k z_2 - 2 + 2(1 - k z_1 z_2)^{1/2}}{k z_2^2} \quad (\text{II.45})$$

où $k \equiv 4K(K+1)^{-1}$. Lorsque $K = 0$, $\gamma = 1$, car dans ce cas, il n'y a pas de complexe AB formé, et par conséquent, il n'y a pas de déviation à l'idéalité. Par contre, lorsque $K = \infty$, γ_1 et γ_2 tendent vers 0 et $z_1 = z_2 = 1/2$, car dans ces conditions, tous les composés A et B sont solvatés et il ne reste plus de monomères A et B libres dans la solution.

Durant ces dernières années, plusieurs articles ont souligné une bonne représentation des données expérimentales des ELV par les modèles chimiques (Sandler, 1994). Ce succès n'est pas en lui même surprenant étant donné que l'un des avantages des modèles chimiques est qu'ils sont définis de manière unique pour une vaste gamme de molécules, et qu'il n'est pas nécessaire de fournir des paramètres ou des renseignements additionnels lorsque les géométries moléculaires initiales sont fournies. De plus, le théoricien est libre de choisir les équilibres chimiques qu'il veut considérer, et peut affecter à chaque équilibre chimique choisi une constante d'équilibre arbitraire (Prausnitz *et al.*, 1999). Toutefois, ces hypothèses ne sont pas valides dans la plupart des cas, puisqu'elles se basent uniquement sur des théories chimiques qui négligent, par ailleurs, tous les effets physiques. On a donc proposé une seconde forme d'approximation de la théorie chimique des solutions, dans laquelle les coefficients d'activité des espèces peuvent être donnés par une théorie physique (Sandler, 1994).

II.2.3. Les modèles d'interactions ioniques

Contrairement à ce qu'on peut observer dans les solutions non-électrolytiques, où les interactions de courte portée sont dominantes, les déviations à l'idéalité des solutions électrolytiques résultent de deux types d'interactions : les interactions électrostatiques attractives et répulsives de longue portée et les interactions de courte portée entre les ions et entre les ions et les molécules de solvant ; ces déviations à l'idéalité se manifestent en électrochimie mais aussi dans le calcul des équilibres de phase (précipitation des sels en solution saturée, partage entre deux phases liquides, ELV).

Pour prédire correctement la contribution d'excès dans les solutions électrolytiques, il est essentiel de savoir calculer les coefficients d'activité des espèces présentes dans le mélange ; ces propriétés ne peuvent pas être estimées isolément, en raison de la condition d'électroneutralité qui interdit à une solution de ne contenir qu'une seule espèce ionique. Ainsi, pour un électrolyte, C_xA_y , on calcule un coefficient d'activité moyen, $\gamma_{\pm}$, suivant la relation suivante :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^x \gamma_-^y)^{1/(x+y)} \quad (\text{II.46})$$

où x et y désignent les coefficients stœchiométriques du cation C et de l'anion A , et γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activité du cation et de l'anion, respectivement.

Avant de se pencher sur la description des modèles de coefficients d'activité dans les solutions électrolytiques, il est utile de noter, en premier lieu, que :

- 1- le logarithme du coefficient d'activité est constitué par un terme de longue portée et un terme de courte portée ;
- 2- on prend comme référence la solution infiniment diluée et on pose $\gamma_{\pm}(i) = 1$ dans le domaine infiniment dilué ;
- 3- le terme de longue portée décrit les phénomènes mis en jeu dans une solution diluée, là où les molécules de soluté sont relativement distantes les unes des autres, et où le coefficient d'activité subit, principalement, l'influence des charges. Ce terme de longue portée a été, à l'origine, décrit par Debye et Hückel, en 1923 et 1924, et les modèles de coefficients d'activité qui font intervenir uniquement ce terme, sont satisfaisants seulement dans le cas des faibles forces ioniques ;
- 4- le terme de courte portée décrit ce qui se passe dans les solutions concentrées, là où les molécules de soluté sont très rapprochées. Ce terme est, généralement, la somme des termes d'interactions ion-ion et ion-molécule non dissociée. Dans la majorité des cas pratiques, les principales interactions considérées dans les solutions aqueuses électrolytiques sont les interactions cation-anion (Sandler, 1994).

II.2.3.1. Modèle de Debye-Hückel (solutions ioniques diluées)

II.2.3.1.1. Force ionique

Dans les solutions aqueuses électrolytiques, la dissociation partielle des électrolytes entraîne l'apparition de deux types d'espèces dans le mélange : les espèces chargées (ions) et les espèces neutres (molécules non dissociées).

Les électrolytes qui donnent des ions à plusieurs charges ont une influence plus importante sur les coefficients d'activité des ions que les électrolytes contenant des ions à une charge seulement. Pour exprimer cette dépendance, il est utile d'introduire la notion de force ionique I , définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^{nI} m_i z_i^2 \quad (\text{II.47})$$

où z_i est la charge de l'ion i , m_i sa concentration exprimée en molalité et nI le nombre d'espèces chargées dans la solution.

II.2.3.1.2. Loi limite de Debye-Hückel

Le point de départ du modèle proposé par Debye et Hückel est d'assimiler les ions, contenus dans une solution diluée, à des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb. Ainsi, si on place un ion ponctuel i à une origine et qu'on calcule le potentiel électrostatique $\psi_i(r)$ tout autour, et si cet ion est le seul dans la solution, on aura :

$$\psi_i(r) = \frac{-z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r} \quad (\text{II.48})$$

($z_i e$) est la charge de la particule i (Coulomb), ϵ représente la permittivité relative du solvant et ϵ_0 la permittivité du vide.

Du fait de la présence d'autres ions dans une solution diluée (interactions de courte portée négligeables), le potentiel électrostatique sera certainement moins intense que le potentiel direct. En effet, dans ces conditions, ce sont généralement les interactions électrostatiques qui dominent et la présence de charges électriques dans le milieu, autour de l'ion central i , induit des modifications dans l'orientation et dans l'environnement des molécules : les ions de signes opposés à i vont être attirés alors que les ions de mêmes signes vont être repoussés. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\psi_i(r) = -\frac{d_e(r)}{\epsilon_0\epsilon} = -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon} \sum_j z_j d_j(r) \quad (\text{II.49})$$

où $d_e(r)$ est la densité locale de charge, $d_j(r)$ la densité locale de l'espèce j et r la distance par rapport à l'ion central. La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution.

A grande distance, le potentiel coulombien direct dû à l'ion central est donc fortement affaibli par la présence de l'environnement ionique et par la répartition spatiale

préférentielle des ions, ce phénomène s'appelle « écrantage électrostatique ». Afin de tenir compte de cet effet, Debye et Hückel simplifient le problème en supposant que l'ensemble des charges peut être remplacé par une distribution sphérique et symétrique des ions occupant tout l'espace extérieur de chaque ion central, la théorie de Debye-Hückel démontre que r^{-1} , dans le potentiel de Coulomb, doit être multiplié par un facteur d'amortissement :

$$r^{-1} \rightarrow (r^{-1})\exp(-\kappa r) \quad (\text{II.50})$$

où κ^{-1} représente la distance de protection appelé communément « la distance de Debye » ou « longueur d'écran » ; il s'agit d'une distance caractéristique d'interaction jouant un rôle important dans la théorie de Debye-Hückel et qui est définie par la relation suivante :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon R T}{2 d_s N_A^2 e^2 I} \right)^{1/2} \quad (\text{II.51})$$

où ϵ_0 est la permittivité dans le vide, ϵ la permittivité relative, d_s la densité du solvant (kg.m^{-3}), N_A le nombre d'Avogadro, e la charge électrique ($e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), et I la force ionique (mole.kg^{-1}). L'équation II.51 montre que la distance de Debye κ^{-1} diminue lorsque la concentration en ions augmente, et qu'elle augmente lorsque la constante diélectrique du solvant augmente.

Pour les solutions diluées et à température ambiante, il n'y a pas de différence entre la molalité et la molarité. Les coefficients d'activité des ions, exprimés en fonction de la molalité, sont donnés par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^m = -A_\gamma z_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{II.52})$$

A_γ est une fonction de la température et de la constante diélectrique que le modèle de Debye-Hückel permet de calculer :

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon R T} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8 \pi} (2 d_s)^{1/2} \quad (\text{II.53})$$

L'équation II.52 fournit le coefficient d'activité d'un ion. Pour obtenir celle d'un électrolyte $C_x A_y$, il faut appliquer l'équation II.52 dans l'expression de $\gamma_{\pm}$ donnée en II.46.

Les expressions du coefficient d'activité de l'électrolyte et du coefficient osmotique s'écrivent alors :

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_{+} z_{-}| I^{1/2} \quad (\text{II.54})$$

$$\Phi - 1 = -A_{\Phi} |z_{+} z_{-}| I^{1/2} \quad (\text{II.55})$$

où la constante de Debye-Hückel, A_{Φ} , est directement liée à la constante A_{γ} par la relation :

$$A_{\Phi} = \frac{1}{3} A_{\gamma} \quad (\text{II.56})$$

L'expression II.54 représente la loi limite de Debye-Hückel, qui n'est applicable que pour les solutions diluées (avec des forces ioniques jusqu'à 0,01 mole.kg⁻¹).

II.2.3.2. Modèle de Pitzer

Dans son modèle, Pitzer (1973) tente d'améliorer la théorie de Debye-Hückel et d'étendre son application aux solutions électrolytiques concentrées. Pour cela, il combine le terme électrostatique de la théorie de Debye-Hückel avec une extension de Viriel pour tenir compte de l'effet de la force ionique sur les interactions binaires et ternaires de courte portée. Ainsi pour une solution électrolytique contenant w_s kg de solvant et des solutés i et j de molalités m_i et m_j , Pitzer exprime l'enthalpie libre d'excès de la façon suivante :

$$\frac{g^{E*}}{R T w_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (\text{II.57})$$

La fonction $f(I)$ dépend de la force ionique I , de la température et des propriétés du solvant ; elle représente les interactions électrostatiques de longue portée et fait intervenir la loi limite de Debye-Hückel. Le terme $\lambda_{ij}(I)$ dépend également de la force ionique et il traduit les interactions de courte portée entre les molécules de solvant et les molécules de soluté, et les termes Λ_{ijk} , Λ_{jik} et Λ_{ikj} représentent les trois types d'interactions ioniques qui n'interviennent que dans le cas de fortes concentrations en soluté. Les termes λ et Λ sont supposés symétriques ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\Lambda_{ijk} = \Lambda_{jik} = \Lambda_{ikj}$).

Les expressions du coefficient d'activité et du coefficient osmotique données par le modèle de Pitzer, dans un mélange binaire (eau-électrolyte), sont :

$$\ln \gamma_{\pm}^m = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left(\frac{2 v_+ v_-}{v} \right) B_{ij}^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2 (v_+ v_-)^{3/2}}{v} \right] C_{ij}^{\gamma} \quad (\text{II.58})$$

$$\Phi - 1 = |z_+ z_-| f^{\Phi} + m \left(\frac{2 v_+ v_-}{v} \right) B_{ij}^{\Phi} + m^2 \left[\frac{2 (v_+ v_-)^{3/2}}{v} \right] C_{ij}^{\Phi} \quad (\text{II.59})$$

En travaillant sur des électrolytes de type 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 et 4-1, Pitzer a trouvé qu'il obtenait une meilleure représentation des données expérimentales des coefficients osmotiques et des coefficients d'activités lorsque les termes f , B_{ij} , et C_{ij} sont sous cette forme :

$$f^{\gamma} = -A_{\Phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln \left(1 + b I^{1/2} \right) \right] \quad (\text{II.60})$$

$$B_{ij}^{\gamma} = 2\beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp \left(-\alpha I^{1/2} \right) \right] \quad (\text{II.61})$$

$$C_{ij}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{ij}^{\Phi} \quad (\text{II.62})$$

$$f^{\Phi} = -A_{\Phi} \frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} \quad (\text{II.63})$$

$$B_{ij}^{\Phi} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp \left(-\alpha I^{1/2} \right) \quad (\text{II.64})$$

$$C_{ij}^{\Phi} = \frac{3}{(v_+ v_-)^{1/2}} (v_+ \Lambda_{ij} + v_- \Lambda_{ij}) \quad (\text{II.65})$$

A_{Φ} est la constante de Debye-Hückel pour le coefficient osmotique ; b et α sont deux paramètres universels ($b = 1,2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mole}^{-1/2}$; $\alpha = 2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mole}^{-1/2}$ pour la majorité des électrolytes, à l'exception des électrolytes de type 2-2). Les paramètres binaires ajustables $B_{ij}^{(0)}$, $B_{ij}^{(1)}$ et C_{ij}^{Φ} sont spécifiques à chaque sel et sont obtenus par identification à partir de

données expérimentales de coefficients osmotiques et de coefficients d'activité, à température ambiante. Les paramètres C_{ij}^{Φ} dépendent des interactions ioniques triples et interviennent seulement à forte concentration en sels. Tous les paramètres sont dépendants de la température (à l'exception de α et de β).

Malgré l'addition de tous ces termes, le modèle de Pitzer est difficilement applicable aux solutions très concentrées (la limite de la saturation pour des électrolytes très solubles), ce qui ne l'empêche pas d'être fréquemment utilisé pour prédire les propriétés thermodynamiques de nombreuses solutions électrolytiques, en particulier celles contenant plusieurs électrolytes. Pour ces solutions, Pitzer a introduit, dans son modèle, deux termes faisant intervenir des paramètres additionnels θ_{ij} et ψ_{ij} , calculables à partir de données expérimentales relatives aux mélanges de deux ou de plusieurs électrolytes ayant des ions communs. Le paramètre ψ_{ij} tient compte des interactions entre une paire d'anions ou de cations avec un autre ion de signe opposé, θ_{ij} représente les interactions entre chaque paire i et j d'anions ou de cations.

Il est intéressant de souligner enfin que la caractéristique principale du modèle de Pitzer réside dans le fait que ses paramètres ajustables peuvent être évalués à partir de mesures expérimentales sur des solutions contenant un seul électrolyte et des solutions de deux électrolytes ayant des ions communs ; aucun nouveau paramètre n'apparaît pour des mélanges complexes (Prausnitz *et al.*, 1999).

II.2.3.3. Modèles de solutions ioniques concentrées

Les modèles développés pour prédire les coefficients d'activité dans des solutions ioniques concentrées sont pour la plupart des modèles semi-empiriques (Rafal *et al.*, 1994), basés sur des théories de perturbation (Henderson *et al.*, 1986), ou des équations d'état (Jin et Donohue, 1988a, 1988b, 1991), ou des concepts de solvation qui mènent aux théories chimiques (Robinson et Stokes, 1973).

D'une manière générale, les modèles semi-empiriques de coefficients d'activité, dans les solutions ioniques concentrées, sont répartis en trois catégories :

- **modèles physiques**, où les déviations, calculées à partir de la loi limite de Debye-Hückel, sont attribuées aux interactions physiques entre les ions. Parmi ces modèles, on cite le modèle de Pitzer (1973) ;
- **modèles chimiques**, où le comportement non idéal de la solution électrolytique est attribué aux réactions chimiques qui entraînent la formation d'espèces chimiques semi-stables, en particulier des ions solvatés ; le modèle de solvation de Robinson et Stokes (1973) en est un exemple typique ;
- **modèles de composition locale** : il s'agit de modèles physiques, tels que les modèles qui utilisent l'équation de Wilson, ou l'équation NRTL, ou l'équation UNIQUAC, pour prédire les coefficients d'activité dus aux interactions de courte portée ; on cite par exemple les modèles de Chen *et al.* (1982, 1986), Liu *et al.* (1989), Sander *et al.* (1986a, 1986b, 1986c), et Macedo *et al.* (1990). Dans tous ces modèles, les paramètres clés ajustables, pour le calcul des paramètres d'excès, sont déterminés par régression des données expérimentales de mélanges binaires.

II.2.3.4. Modèles fondamentaux (primitifs)

Ces modèles n'utilisent pas de termes explicites pour définir les interactions solvant-solvant et ion-solvant, et considèrent que ces interactions sont prises en compte par la constante diélectrique dans les interactions ion-ion (Prausnitz *et al.*, 1999). Cette approximation est satisfaisante dans le cas des solutions ioniques diluées mais elle l'est beaucoup moins pour les solutions concentrées, où la taille des molécules ioniques est comparable à celle des molécules de solvant.

II.2.3.5. Modèles semi-empiriques

Plusieurs modèles semi-empiriques ont été développés pour représenter les propriétés d'équilibre des solutions aqueuses électrolytiques. Ces modèles admettent que l'enthalpie libre molaire d'excès est la somme de deux contributions : une qui prend en compte les forces coulombiennes de longue portée (LR), représentées par la théorie de Debye-Hückel, et une qui prend en compte les forces de courte portée (SR) :

$$g^{E*} = g^{E*,LR} + g^{E*,SR} \quad (\text{II.66})$$

ce qui donne pour le coefficient d'activité de l'électrolyte :

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{\text{LR}} + \ln \gamma_{\pm}^{\text{SR}} \quad (\text{II.67})$$

Notons que le coefficient d'activité est exprimé pour une convention dissymétrique et dans l'échelle des fractions molaires.

La plupart de ces modèles considèrent qu'il y a dissociation totale des électrolytes et emploient, au moins, deux paramètres ajustables. Ils sont satisfaisants seulement dans le cas des solutions diluées et semi-concentrées (jusqu'à 6 mole.kg⁻¹).

II.2.3.6. Modèles basés sur le concept de composition locale

Dans le modèle NRTL, Chen *et al.* (1982) combinent un terme de Debye-Hückel avec un terme de type NRTL, pour représenter le coefficient d'activité d'une espèce *i* présente dans une solution électrolytique :

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{\text{NRTL}*} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}*} \quad (\text{II.68})$$

Le modèle de Chen a servi en premier lieu au calcul des activités des espèces présentes dans des solutions contenant un seul électrolyte, puis son application a été étendue aux systèmes multiconstituants. Les résultats obtenus par ce modèle ont été jugés satisfaisants car il offre la possibilité de calculer les coefficients d'activité depuis la dilution infinie jusqu'à la courbe de saturation par l'électrolyte (ELS).

Dans la partie NRTL du modèle, Chen tient compte de la composition locale en émettant deux hypothèses :

- les forces répulsives entre les ions de même charge sont importantes et font que la composition locale des cations autour des cations est nulle, et réciproquement pour les anions.
- la distribution des cations et des anions autour de la molécule centrale de solvant est telle que la charge ionique nette locale est nulle (électroneutralité locale).

En partant de ces hypothèses, Chen a développé une expression de l'enthalpie libre d'excès, pour les interactions de courte portée, où les paramètres *G* de NRTL sont

exprimés en fonction de deux paramètres ajustables $\tau_{ca,m}$ et $\tau_{m,ca}$, représentant respectivement les paramètres d'interaction sel-solvant et solvant-sel :

$$G_{am} = G_{cm} = \exp(-\alpha \tau_{ca,m}) \equiv G_{ca,m} \quad (II.69)$$

$$G_{mc,ac} = G_{ma,ca} = \exp(-\alpha \tau_{m,ca}) \equiv G_{m,ca} \quad (II.70)$$

Le facteur α est fixé à 0,2.

Les valeurs des paramètres τ peuvent être interprétées en termes d'interactions énergétiques entre les cations et les molécules de solvant g_{cm} , entre les anions et les molécules de solvant g_{am} , entre les molécules de solvants entre elles g_{mm} et entre les cations et les anions g_{ca} :

$$\tau_{ca,m} = \tau_{cm} = \frac{g_{cm} - g_{mm}}{R T} = \tau_{am} = \frac{g_{am} - g_{mm}}{R T} \quad (II.71)$$

$$\tau_{m,ca} = \tau_{ma,ca} = \frac{g_{ma} - g_{ca}}{R T} = \tau_{mc,ac} = \frac{g_{mc} - g_{ac}}{R T} \quad (II.72)$$

avec $g_{ij} = g_{ji}$.

Les deux paramètres ajustables $\tau_{ca,m}$ et $\tau_{m,ca}$ sont obtenus à partir d'une corrélation des données expérimentales de coefficients osmotiques ou de coefficients d'activité ioniques. Les interactions cation-anion sont supposées être les plus fortes, suivies par les interactions cation-solvant et anion-solvant, les interactions solvant-solvant étant les plus faibles. De plus, toutes ces énergies sont négatives (forces attractives), ce qui permet d'écrire :

$$\tau_{ca,m} \leq 0 \quad \tau_{m,ca} \geq 0 \quad \left| \tau_{ca,m} \right| \ll \left| \tau_{m,ca} \right| \quad (II.73)$$

Le terme de composition locale NRTL est normalisé à un ER à dilution infinie pour représenter les coefficients d'activité des cations :

$$\ln \gamma_c^{\text{NRTL}*} = \frac{\tau_{ca,m} x_m^2 G_{ca,m}}{(x_a G_{ca,m} + x_c G_{ca,m} + x_m)^2} + \frac{\tau_{m,ca} z_c x_m G_{m,ca}}{x_a + x_m G_{m,ca}} - \frac{\tau_{m,ca} z_a x_m G_{m,ca}}{(x_m G_{m,ca} + x_c)^2} - \tau_{ca,m} G_{ca,m} - \tau_{m,ca} z_c \quad (\text{II.74})$$

Une formule similaire peut être écrite pour les anions, en permutant les notations pour c et a. Les deux équations sont alors symétriques pour les deux espèces et font intervenir seulement les charges $|z_i|$ des ions, les paramètres de NRTL, $\tau_{ca,m}$ et $\tau_{m,ca}$ et les fractions molaires de chaque espèce.

Les interactions coulombiennes de longue portée sont prises en compte en appliquant la théorie de Debye-Hückel :

$$\frac{g^{\text{E*,PDH}}}{R T} = -\sqrt{\frac{1}{M_s}} A_\phi \frac{4I}{\ell} \ln(1 + \ell I^{1/2}) \quad (\text{II.75})$$

où M_s est la masse moléculaire du solvant (kg.mole^{-1}), ℓ la distance minimale d'approche entre deux ions de signe contraire (ℓ est fixé à 14,9 pour tous les constituants), I la force ionique et A_ϕ le paramètre de Debye-Hückel.

L'expression correspondante du coefficient d'activité d'un électrolyte est alors :

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}*} = -\sqrt{\frac{1}{M_s}} A_\phi \left[\frac{2z_i^2}{\ell} \ln(1 + \ell I^{1/2}) + \frac{z_i^2 I^{1/2} - 2I^{3/2}}{1 + \ell I^{1/2}} \right] \quad (\text{II.76})$$

Le modèle de Chen a été largement appliqué aux systèmes multiconstituants, mais il a présenté certaines faiblesses lorsqu'il a été appliqué aux solutions électrolytiques à fortes concentrations. En effet, pour que les résultats du modèle soient satisfaisants, on est obligé de supposer que la dissociation des électrolytes est totale dans les zones de fortes concentrations. Pour pallier à ce problème, Chen *et al.* (1999), ont pris en compte l'hydratation chimique et la dissociation de certains électrolytes (LiCl, HCl), en introduisant des nombres d'hydratation pour les ions (seulement les cations) et des constantes de dissociation (comme paramètres ajustables) pour les électrolytes. Les résultats obtenus par cette nouvelle combinaison se sont révélés satisfaisants.

Récemment, Chen et Song (2004) ont appliqué le modèle NRTL pour tenter de prédire les coefficients d'activité des électrolytes dans des systèmes électrolyte-solvants mixtes en introduisant deux types d'interactions ion-segment du solvant organique : les interactions attractives ions-segments hydrophiles du solvant et les interactions répulsives ions-segments hydrophobes du solvant. Ce nouveau concept d'interactions ions-segments du solvant a représenté avec succès la non-idéalité des solutions aqueuses électrolytiques et des systèmes électrolytes-solvants mixtes, à différentes concentrations. Chen et Song (2005) ont étendu par la suite l'application de ce modèle, qu'ils ont nommé NRTL-SAC (NonRandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient), à la prédiction des coefficients d'activité d'électrolytes organiques et inorganiques dans des mélanges aqueux ou de solvants mixtes.

D'autres modèles de solutions électrolytiques, basés sur le concept de composition locale, ont été également développés. On cite, par exemple, le modèle de Liu *et al.* (1989), où le premier terme $g^{E*,LR}$ est calculé à partir de l'extension de la théorie de Debye-Hückel, et le second terme $g^{E*,SR}$ est déduit à partir de l'expression de Wilson basée sur le concept de composition locale. Contrairement au modèle de Chen, ce modèle n'admet pas l'additivité des deux contributions et considère que le terme de composition locale prend en compte à la fois les contributions dues aux interactions de courte portée et celles dues aux interactions électrostatiques entre chaque ion central et tous les ions situés dans la couche primaire de coordination.

Si le modèle de Chen est spécifique aux électrolytes, celui de Liu est spécifique aux ions ; il a été appliqué aussi bien sur des solutions contenant un seul électrolyte que sur des systèmes multiconstituants. Il valide avec succès les données expérimentales de coefficients d'activité pour différentes solutions électrolytiques aussi bien diluées que concentrées, et sur une large gamme de température (0-110°C) (Liu *et al.*, 1993).

II.2.3.7. Modèles basés sur le concept de contribution de groupes

Le premier modèle qui a été publié est celui de Kikic *et al.* (1991) ; il regroupe un terme de Debye-Hückel modifié, qui tient compte des interactions électrostatiques, et une méthode de contribution de groupe UNIFAC, qui représente les interactions physiques de

courte portée, les paramètres d'interaction de groupes sont indépendants de la concentration.

Un autre modèle constitué de trois termes et nommé LIQUAC, a été développé par Yan *et al.* (1999), il comprend un terme de Debye-Hückel, pour les interactions de longue portée, un terme de Viriel, pour tenir compte des interactions ion-dipole, et un terme UNIFAC, pour les interactions de courte portée. Tous ces modèles ont montré une bonne adéquation avec les données relatives aux ELV dans des mélanges d'électrolytes avec des solvants mixtes.

II.2.3.8. Modèle ULPDHS

Il s'agit d'un modèle mixte basé également sur le concept de contribution de groupes. Il a été développé par Achard (1992), au Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques.

Le nom ULPDHS donné au modèle d'Achard (1992) est lié au fait que ce dernier résulte de la combinaison du modèle UNIFAC, modifié par Larsen *et al.* (1987), avec un terme de Pitzer, bâti sur l'extension de la loi de Debye-Hückel, pour tenir compte des interactions électrostatiques (de longue portée), plus un terme chimique de solvation des ions par les molécules d'eau.

Le phénomène d'hydratation des ions induit une structure locale des solutions d'électrolytes très différente de celle qui est prévue au départ par la théorie des compositions locales. En effet, les ions en solution ne sont pas seuls mais entourés chimiquement de molécules d'eau, formant ainsi des agrégats ou « clusters ». Pour tenir compte de cette spécificité, Achard (1992) a introduit dans son modèle (ULPDHS) un nouveau paramètre qui est le nombre d'hydratation des ions à dilution infinie. Les paramètres de structure et de volume des ions sont alors corrigés par la présence des n molécules d'eau autour de chaque ion.

Le modèle ULPDHS est un modèle original. Son application a donc nécessité un travail important d'identification pour obtenir, d'une part les paramètres d'interaction entre

les ions et l'eau ou les groupes fonctionnels des molécules organiques, nécessaires pour l'application de la méthode de contribution de groupe UNIFAC, et d'autre part les nombres d'hydratation des ions, à dilution infinie, utiles pour l'application du modèle de solvation. L'identification de l'ensemble de ces paramètres a été effectuée à partir de données expérimentales relatives à l'activité des espèces concernées (activité de l'eau, coefficients d'activité moyens des électrolytes) et une matrice de paramètres assez importante a été obtenue.

L'énorme avantage du modèle ULPDHS, par rapport aux modèles précédemment présentés, est son caractère prédictif lié à l'approche par une méthode de contribution de groupe. Ce modèle nécessite, en effet, moins de paramètres et il est plus précis que le modèle NRTL qui sert souvent de référence dans le domaine des solutions électrolytiques. Son application pour la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques (concentration $< 6 \text{ moles.kg}^{-1}$) a donné des résultats très satisfaisants.

Le modèle ULPDHS a été couplé à une méthodologie de résolution des équilibres multiples pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions réelles. Il a été appliqué avec succès (Achard, 1992) dans le calcul du pH de nombreux mélanges rencontrés en industrie alimentaire ou biologique (solutions d'acides ou de bases, milieux de fermentation, produits alimentaires liquides). Ce modèle a été repris par Desnier-Lebert (2004), dans le cadre d'une étude en microbiologie prévisionnelle, pour estimer les propriétés thermodynamiques (activité de l'eau, isotherme de sorption, pH) de milieux de culture de *Listeria innocua*. La prédiction de l'activité de l'eau, par exemple, dans des tampons phosphate dilués (en présence de sels de sodium, de potassium ou de lithium) a été satisfaisante; celle du pH, cependant, a nécessité l'ajustement de paramètres d'interactions entre les cations et les anions pour l'obtention de résultats satisfaisants (Desnier-Lebert, 2004). L'application du modèle ULPDHS a été également étendue à des systèmes plus complexes contenant des acides aminés, des peptones ou de la gélatine ; les résultats de la prédiction du pH dans ces milieux a été satisfaisante.

Enfin, notons que le modèle ULPDHS a été intégré dans la bibliothèque de modèles thermodynamiques du simulateur de procédés ProSim.

II.2.3.9. Modèle d'hydratation chimique de Robinson et Stokes

Il est déjà connu qu'après dissociation des électrolytes, et en particulier des électrolytes forts, dans l'eau, les ions subissent une solvation par les molécules d'eau pour former des complexes chimiques.

Stokes et Robinson (1973) appliquent dans leur modèle la théorie chimique des solutions :



L'hydrate ici représente la molécule de cation hydratée par (i-1) ou i molécules d'eau ; l'hydratation des anions est négligée.

La constante d'équilibre K_i correspondante est :

$$K_i = \frac{a_i}{a_{i-1} a_w} \quad (\text{II.78})$$

a_i étant l'activité de l'espèce i. La constante d'équilibre K_i est ajustable, pour chaque espèce i, et dépend de la température. Pour limiter le nombre de paramètres ajustables, Stokes et Robinson proposent les approximations suivantes :

$$K_1 = K ; K_2 = k K ; \dots ; K_n = k^{i-1} K \quad (\text{II.79})$$

où k et K sont les seuls paramètres ajustables, à température constante.

En supposant que les cations, sont les seules espèces qui s'hydratent (en raison de leur charge électrique), et que les anions sont anhydres en solution, Stokes et Robinson obtiennent une expression de l'activité de l'eau, basée uniquement sur une extension de la théorie de Debye-Hückel (pour les interactions ion-ion) et applicable pour les solutions concentrées :

$$\ln a_w = \ln(1 - c v_h) + c(v_h - v_w) + \frac{v_w \kappa^3}{24 \pi N_A} S(\kappa d) \quad (\text{II.80})$$

$$\text{avec} \quad v_h = v + v_0 + v_- v_A + h v_w \quad (\text{II.81})$$

où v_0 est le volume molaire du cation non hydraté, v_h le volume molaire du cation hydraté, v_w le volume molaire de l'eau, κ^{-1} la longueur de Debye, d le diamètre moyen du cation et de l'anion anhydres, N_A le nombre d'Avogadro, $S(t)$ une fonction donnée par la théorie de Waisman-Lebowitz, v le nombre de moles d'ions obtenus par dissociation d'une mole d'électrolyte ($v = v^+ + v^-$), et h est le nombre d'hydratation équivalent, qui peut être calculé à partir d'une fonction reliant le nombre d'hydratation total, k , K , a_w et Y .

$$\text{avec} \quad \ln Y = c(v_h - v v_w) \quad (\text{II.82})$$

Le facteur Y provient de la contribution de Flory-Huggins dans l'entropie du mélange.

L'application du modèle chimique de Stokes et Robinson pour les solutions électrolytiques diluées et concentrées, a donné de très bons résultats. Lu et Maurer (1993) et Lu *et al.* (1996) ont développé aussi un modèle pour les solutions électrolytiques, où ils combinent les réactions chimiques de solvation avec les interactions physiques, représentées par le modèle de composition locale UNIQUAC, et les interactions électrostatiques, représentées par la théorie de Debye-Hückel.

II.2.4. Conclusions relatives aux modèles de coefficients d'activité

Les premiers modèles de coefficients d'activité sont apparus avec les travaux de Margules, en 1890, et van Laar, en 1910. Ils traduisent l'écart à l'idéalité des liquides par des fonctions algébriques simples ; plusieurs travaux ont été menés, par la suite. Au départ, ces travaux concernaient des mélanges liquides dans lesquels les molécules sont non polaires et ont une forme sphérique (théorie des solutions régulières, théorie de perturbation). Ensuite, ils ont concerné les mélanges de constituants non polaires (théorie de Scatchard-Hildebrand), en apportant les premières approximations liées aux énergies d'interaction entre les différents constituants. Plus tard, Wilson (1964) a apporté le concept de « composition locale » qui a permis de corrélérer la non idéalité des systèmes binaires ; les modèles qui ont été développés à partir de ce concept sont NRTL et UNIQUAC (modèles très appliqués en industrie chimique, en particulier, pour des systèmes fortement non idéaux). Les premiers modèles totalement prédictifs, ont été développés en 1929 et étaient initialement basés sur la théorie des solutions régulières de Scatchard et Hildebrand, mais ils ne sont plus basés, maintenant, que sur les méthodes de contribution de groupe

(ASOG et UNIFAC). Ces dernières ont été bien acceptées et des modifications ainsi que des extensions de la matrice des paramètres d'interaction UNIFAC continuent à être publiées.

Plusieurs modèles ont été également développés pour être appliqués aux solutions ioniques, ils se basent pratiquement tous sur la loi de Debye-Hückel, pour tenir compte des interactions ion-ion. Cependant, cette théorie n'est pas suffisante à elle seule pour définir les écarts à l'idéalité des solutions électrolytiques, en particulier à fortes concentrations ; d'autres termes ont été introduits pour tenir compte des autres contributions (chimiques et physiques). Ainsi, certains modèles comme celui de Pitzer (1973) ou celui de Chen *et al.* (1982) se basent principalement sur des considérations physiques pour calculer les propriétés d'excès du mélange ; ces modèles se sont révélés très intéressants pour les solutions électrolytiques à plusieurs constituants. D'autres modèles se basent sur des théories chimiques (association, solvation) pour décrire le comportement thermodynamique des solutions électrolytiques ; on cite, par exemple, les modèles de Stokes et Robinson (1966) et Chen *et al.* (1999) qui ont donné des résultats très satisfaisants pour les solutions à forte concentration. Enfin, certains auteurs, tels que Achard (1992), Lu et Maurer (1993), Lu *et al.* (1996), ont développé des modèles de solutions électrolytiques qui combinent les trois termes à la fois (physiques, chimiques et électrostatiques).

D'une manière générale, il est plus judicieux de tenir compte des forces physiques et chimiques à la fois, pour une meilleure représentation des propriétés thermodynamiques des solutions ; car, comme le cite Prausnitz (1999) « A comprehensive theory of solutions should allow for a smooth transition from one limit of a « physical » solution to the other limit of a « chemical » solution ».

II.3. LES TECHNIQUES DE SIMULATIONS MOLECULAIRES

Ces dernières années, les méthodes de calcul basées sur la modélisation de l'enthalpie libre d'excès tendent à être remplacées par la simulation moléculaire du comportement thermodynamique des molécules, décrites individuellement par leurs forces d'interaction. Il s'agit d'une nouvelle méthode permettant de prévoir les propriétés

physico-chimiques avec une grande précision. Cette stratégie de calcul n'est envisageable que si l'on considère un nombre important de molécules et de configurations, représentatif d'un état fluide.

La technique de simulation moléculaire constitue un outil précieux, basé sur des concepts de thermodynamique statistique et de mécanique quantique et moléculaire, qui, grâce à la disponibilité et à la performance des outils de calcul, peut être utilisé pour compléter l'expérimentation, car il apporte une meilleure description des phénomènes microscopiques ayant lieu en solution, tels que les mécanismes de solvation, et une estimation quantitative de certains paramètres physico-chimiques de corps en solution, tels que les enthalpies de formation et de réaction, les entropies et les capacités calorifiques.

La qualité des résultats de simulation moléculaire dépend du type de système modèle employé, de l'utilisation de modèles de mécanique moléculaire décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires et aussi du nombre de molécules qui constituent le système ainsi que de leurs configurations. Il existe deux types de techniques employées pour simuler les phases liquides : la méthode de Monte Carlo et la dynamique moléculaire. Les deux opèrent à partir d'une spécification du champ de forces d'interaction et considèrent un nombre restreint de molécules représentant le système d'intérêt dans une « boîte », le plus souvent un parallélépipède, mesurant quelques dizaines de nanomètres de côté.

II.3.1. La méthode de Monte Carlo

Elle est très générale et concerne toutes les méthodes stochastiques basées sur l'utilisation des nombres aléatoires et des probabilités statistiques pour la résolution des problèmes. Elle est utilisée dans des domaines aussi variés que l'économie, la physique nucléaire ou la régulation de la circulation dans un trafic. Cette méthode permet d'étudier des systèmes complexes en générant aléatoirement diverses configurations moléculaires du système, et en utilisant la collection des configurations produites comme base de calcul des propriétés sous forme de moyennes d'ensemble. La condition pour que la collection des configurations représente effectivement un ensemble, utilisable pour le calcul statistique, est double : il faut que l'échantillonnage comprenne les états les plus importants de basse

énergie, et que la probabilité des différentes configurations produites reste proportionnelle, pour un volume et une température donnés, au facteur de Boltzmann qui lui est associé.

II.3.2. La dynamique moléculaire

Elle permet de résoudre les équations de mouvement de la mécanique newtonienne pour l'ensemble des molécules. Cette méthode offre, en effet, le moyen de calculer à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques d'un système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons. Elle permet également de calculer à partir de corrélations spatiales les grandeurs statiques d'équilibre, comme dans une simulation de Monte Carlo, afin d'être comparées directement à l'expérience.

La dynamique moléculaire est donc le meilleur outil pour fournir des données de nature dynamique (propriétés liées aux phénomènes de transport, de diffusion moléculaire ou de relaxation) évaluées à partir du déplacement moyen des molécules. La méthode de Monte Carlo est moins coûteuse en temps, puisqu'elle ne nécessite pas de calcul des forces agissant sur les molécules, et elle est plus efficace dans l'échantillonnage des configurations ; elle reste particulièrement adaptée à l'étude des systèmes en équilibre. On choisit donc l'une ou l'autre de ces méthodes selon la nature des informations que l'on souhaite obtenir.

II.3.3. Applications et conclusions relatives aux techniques de simulations moléculaires

La simulation moléculaire a émergé comme un outil complémentaire pour construire les passerelles entre les détails microscopiques d'un système (atomes, interactions énergétiques, distribution des molécules, etc.) et les propriétés macroscopiques d'intérêt pour le génie des procédés (état physique, coefficients de transfert, propriétés d'équilibre, etc.). En effet, l'application de concepts de thermodynamique statistique, à l'origine de la majorité des modèles thermodynamiques, d'une part, et l'augmentation continue de la puissance des ordinateurs, d'autre part, ont permis, en quelques années, de réduire considérablement les temps de calcul de plusieurs jours à quelques heures.

Cette technique est souvent utilisée pour aider au développement et à la validation de modèles de thermodynamique appliquée. Chen *et al.* (1999) ont utilisé, par exemple, les résultats de la simulation moléculaire pour soutenir l'hypothèse de l'hydratation des ions établie dans leur modèle. Starzak et Mathlouthi (2002) se sont appuyés sur les résultats de simulation moléculaire pour développer un modèle chimique d'activité pour les solutions aqueuses de saccharose qui prend en compte des interactions moléculaires entre l'eau et le saccharose. L'hydratation des disaccharides (saccharose, tréhalose et maltose) a été également étudiée en détail par Engelsen *et al.* (2001), qui ont associé les mesures expérimentales obtenues par spectroscopie RMN avec des études de dynamique moléculaire.

La simulation de l'eau et des solutions aqueuses, continue également à faire l'objet de nombreux travaux chaque année et de nombreux modèles portant sur la structure de l'eau ont été développés, en se basant sur la mécanique quantique et les techniques de simulations moléculaires (Rahman et Stillinger, 1971 ; Luck, 1976 ; Dougherty et Howard, 1998 ; Chaplin, 1999 ; Starzak et Mathlouthi, 2003). Par contre, les prédictions quantitatives restent encore problématiques, sachant que si les phénomènes physiques sont qualitativement bien décrits, la généralisation à des solutions complexes pose encore problème.

La simulation moléculaire apporte beaucoup de richesse au niveau des détails moléculaires et il est probable, dans l'avenir, que cette technique puisse fournir des valeurs fiables et suppléer, dans une certaine mesure, aux mesures expérimentales. Cependant, à l'heure actuelle, cette technique reste appliquée à des corps purs ou à des systèmes de composition simple ; mais, à notre connaissance, son application aux systèmes plus complexes, tels que les milieux biologiques et alimentaires, n'a pas encore été testée.

Chapitre III :

**Développement d'un modèle physique et chimique
pour représenter les propriétés thermodynamiques
des solutions**

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les modèles physiques et chimiques reposent sur deux conceptions limites des interactions entre molécules en solution, chaque théorie ayant son domaine de validité. En effet, lorsque les forces intermoléculaires sont faibles, il n'y a pas de formation d'espèces chimiques stables dans le mélange et il n'y a que la théorie physique qui intervient dans ce cas. D'autre part, lorsque ces forces intermoléculaires sont importantes, elles favorisent la formation de liaisons chimiques stables entre les molécules, et c'est la théorie chimique qui décrit le mieux, dans ce cas, les propriétés thermodynamiques du mélange. Cependant, la distinction entre les deux contributions, physiques et chimiques, dans le calcul de l'enthalpie libre d'excès du mélange, mène à un modèle « artificiel », basé sur une description simpliste des propriétés du mélange (Prausnitz *et al.*, 1999) et il est important alors de tenir compte des deux contributions pour une analyse thermodynamique plus correcte.

Nous proposons, dans ce chapitre, un modèle de coefficients d'activité permettant une transition régulière entre la théorie physique et la théorie chimique, pour caractériser la non-idéalité des solutions aqueuses électrolytiques ou non électrolytiques à un ou plusieurs constituants, dans des gammes de concentration étendues.

Le modèle que nous avons développé, dans cette étude, découle du modèle ULPDHS développé au laboratoire de génie chimique et biochimique par Achard (1992). La similitude entre les deux modèles est exprimée dans la partie physique, constituée par un modèle de contribution de groupes UNIFAC, tel qu'il a été modifié par Larsen *et al.* (1987), qui tient compte des interactions de courte portée, et par un terme de Pitzer basé sur la théorie de Debye-Hückel, pour tenir compte des interactions électrostatiques qui interviennent à longue portée (LR), dans le cas des solutions électrolytiques. La partie chimique de notre modèle constitue l'originalité de ce travail, et tient compte des interactions chimiques de courte portée (SR), par un équilibre d'hydratation conduisant à la formation en une seule étape d'un complexe hydraté. A la différence du modèle ULPDHS, le terme de solvation introduit dans notre modèle s'applique aussi bien dans le cas de

solutions diluées que concentrées et dans le cas des constituants électrolytiques ou non. Il nécessite l'identification de deux paramètres indépendants qui sont le nombre d'hydratation et la constante d'équilibre d'hydratation de l'espèce hydratée.

I. PARTIE CHIMIQUE DU MODELE

I.1. CAS DES SOLUTIONS NON CHARGEES (NEUTRES)

Considérons le cas simple d'une solution binaire, contenant n_w moles d'eau (W) et n_s moles de soluté (S). On admet que, entre les molécules de soluté et l'eau, un complexe peut se former, suivant la réaction équilibrée suivante :



n désigne le nombre d'hydratation, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau formant un complexe avec le soluté.

A l'équilibre chimique, le mélange sera donc formé par n_{s_L} moles de soluté libre (S_L), n_{s_H} moles de soluté hydraté (S_H) et $n_{w'}$ moles d'eau « libre » (W').

Le bilan matière global, exprimé en nombre de moles, s'écrit alors :

$$n_s = n_{s_L} + n_{s_H} \quad (III.2)$$

$$n_w = n_{w'} + n n_{s_H} \quad (III.3)$$

Etant donné que les coefficients d'activité des différentes espèces sont calculés selon une convention symétrique et définis dans l'échelle des fractions molaires, il est plus intéressant que la composition du mélange soit traduite en termes de fractions molaires.

I.1.1. Expressions des fractions molaires « apparentes » et « vraies »

La composition de la solution peut être ramenée en fractions molaires « apparentes » ou « vraies » en appliquant la relation de conversion I.25 et les bilans III.2 et III.3 (voir tableau III.1).

Tableau III.1. Expressions des fractions molaires « apparentes » et « vraies » dans le mélange.

Fractions molaires d'espèces « apparentes »	Fractions molaires d'espèces « vraies »
$z_S = \frac{n_S}{n_S + n_W} \quad (III.3)$	$x_{S_L} = \frac{n_{S_L}}{n_{S_L} + n_{S_H} + n_{W'}} \quad (III.5)$
	$x_{S_H} = \frac{n_{S_H}}{n_{S_L} + n_{S_H} + n_{W'}} \quad (III.6)$
$z_W = \frac{n_W}{n_S + n_W} \quad (III.4)$	$x_{W'} = \frac{n_{W'}}{n_{S_L} + n_{S_H} + n_{W'}} \quad (III.7)$

Le bilan total des fractions molaires « apparentes » dans le mélange devient :

$$z_S + z_W = 1 \quad (III.8)$$

ou, d'une autre manière :

$$x_{S_L} + x_{S_H} + x_{W'} = 1 \quad (III.9)$$

Le premier problème à régler, est d'exprimer les compositions « apparentes » z_S et z_W – celles introduites dans le mélange – en fonction des compositions « vraies », x_{S_L} , x_{S_H} et $x_{W'}$, au sens du modèle chimique, et d'estimer ensuite les coefficients d'activité.

A l'aide des bilans matière III.2, III.3, ainsi que des expressions III.5 et III.6, il est possible de réécrire la fraction molaire « apparente » du soluté en fonction de ses fractions molaires « vraies » :

$$z_S = \frac{x_{S_L} + x_{S_H}}{1 + n x_{S_H}} \quad (III.10)$$

De même pour l'eau :

$$z_W = \frac{x_{W'} + n x_{S_H}}{1 + n x_{S_H}} \quad (III.11)$$

I.1.2. Expressions des coefficients d'activité « apparents » et « vrais »

Pour exprimer les coefficients d'activité des espèces « vraies » (S_L , S_H et W') et des espèces « apparentes » (S et W), nous partons de l'expression générale de l'enthalpie libre totale G du mélange, qui, reste la même quel que soit le choix des ER et ne dépend pas de la prise en compte du phénomène de solvation :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_W \mu_W + n_S \mu_S \quad (\text{III.12})$$

ou bien, d'une autre manière :

$$G = n_{W'} \mu_{W'} + n_{S_L} \mu_{S_L} + n_{S_H} \mu_{S_H} \quad (\text{III.13})$$

où μ_S et μ_W sont les potentiels chimiques des espèces « apparentes », et μ_{S_L} , μ_{S_H} et $\mu_{W'}$ les potentiels chimiques des espèces « vraies ».

Par définition, le potentiels chimiques μ_i de chaque espèce i est relié à son coefficient d'activité γ_i et à son potentiel chimique standard μ_i^0 , par une des relations présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Expressions des enthalpies libres molaires des différentes espèces du mélange.

Potentiel chimique des espèces « apparentes »	Potentiel chimique des espèces « vraies »
$\mu_S = \mu_S^0 + R T \ln(z_S \gamma_S)$ (III.14)	$\mu_{S_L} = \mu_{S_L}^0 + R T \ln(x_{S_L} \gamma_{S_L})$ (III.16)
	$\mu_{S_H} = \mu_{S_H}^0 + R T \ln(x_{S_H} \gamma_{S_H})$ (III.17)
$\mu_W = \mu_W^0 + R T \ln(z_W \gamma_W)$ (III.15)	$\mu_{W'} = \mu_{W'}^0 + R T \ln(a_W)$ (III.18)

Les coefficients d'activité sont définis avec la convention symétrique, c'est-à-dire pour un ER corps pur liquide hypothétique ou non, à T et P .

Nous cherchons à présent à relier les coefficients d'activité « apparents » (γ_w et γ_s) et les fractions molaires « apparentes » (z_s et z_w) aux coefficients d'activité et fractions molaires « vraies ».

A l'équilibre, la réaction chimique tend à minimiser son enthalpie libre ($\Delta G \rightarrow 0$), ce qui permet d'écrire :

$$\Delta G = \mu_{s_H} - (\mu_{s_L} + n \mu_{w'}) = \mu_{s_H}^0 - \mu_{s_L}^0 - n \mu_{w'}^0 + R T \ln \left(\frac{x_{s_H} \gamma_{s_H}}{x_{s_L} \gamma_{s_L} a_w^n} \right) = 0 \quad (\text{III.19})$$

ce qui donne, donc:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \left(\frac{x_{s_H} \gamma_{s_H}}{x_{s_L} \gamma_{s_L} a_w^n} \right) = 0 \quad (\text{III.20})$$

La constante d'équilibre K de la réaction peut s'exprimer en fonction des activités des trois espèces « vraies » :

$$K = \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{R T} \right) = \frac{\gamma_{s_H} x_{s_H}}{\gamma_{s_L} x_{s_L} a_w^n} \quad (\text{III.21})$$

En appliquant la relation III.21, et les bilans III.2 et III.3, l'expression de l'enthalpie libre totale G du mélange (III.13) devient :

$$G = n_w \mu_w + n_s (\mu_{s_L}^0 + R T \ln (x_{s_L} \gamma_{s_L})) \quad (\text{III.22})$$

Si nous associons ensuite l'expression III.22 avec la relation III.13, nous obtenons l'expression suivante :

$$\mu_s = \mu_{s_L}^0 + R T \ln (x_{s_L} \gamma_{s_L}) \quad (\text{III.23})$$

Cette expression signifie que le potentiel chimique du soluté est défini à partir du potentiel chimique standard $\mu_{s_L}^0$ et de l'activité ($x_{s_L} \gamma_{s_L}$) du soluté sous forme libre dans la solution.

Nous pouvons alors déduire, à partir des relations III.23 et III.14, les expressions des coefficients d'activité « apparents » :

$$\gamma_s = \frac{x_{s_L} \gamma_{s_L}}{z_s} \quad (\text{III.24})$$

et

$$\gamma_w = \frac{\gamma_{w'} x_{w'}}{z_w} \quad (\text{III.25})$$

La relation III.24 peut également s'écrire ainsi :

$$\gamma_s = \frac{x_{s_H} \gamma_{s_H}}{K a_w^n z_s} \quad (\text{III.26})$$

Si nous connaissons la constante d'équilibre K , le nombre d'hydratation du soluté n , la composition molaire « apparente » du mélange (z_s et z_w) et si nous disposons d'une méthode appropriée pour calculer les coefficients d'activité des espèces « vraies » dans le mélange, nous pourrions alors résoudre les équations III.9, III.10 et III.21 et calculer x_{s_L} , x_{s_H} et $x_{w'}$; les relations III.24 et III.25 donneront, par la suite, γ_w et γ_s .

I.1.3. Nombre d'hydratation équivalent

L'existence des trois espèces « vraies » permet également de définir un nombre d'hydratation équivalent, qui caractérise la répartition entre les espèces hydratées et les espèces libres dans le mélange. Il est donné par l'expression suivante :

$$n_{eq} = n \frac{x_{s_H}}{x_{s_H} + x_{s_L}} = n \frac{\frac{\gamma_{s_L}}{\gamma_{s_H}} K a_w^n}{1 + \frac{\gamma_{s_L}}{\gamma_{s_H}} K a_w^n} \quad (\text{III.27})$$

La prise en compte du comportement réel du mélange sera faite par la suite par l'intermédiaire d'un modèle physique qui permet le calcul des énergies libres d'excès.

I.2. CAS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Considérons, à titre d'exemple, le cas d'une solution binaire eau-NaCl. On supposera que le sel est entièrement dissocié dans l'eau. Le modèle chimique admet que, entre l'eau et les ions Na^+ et Cl^- , un complexe d'hydratation peut se former (figure III.1), suivant les réactions équilibrées suivantes :

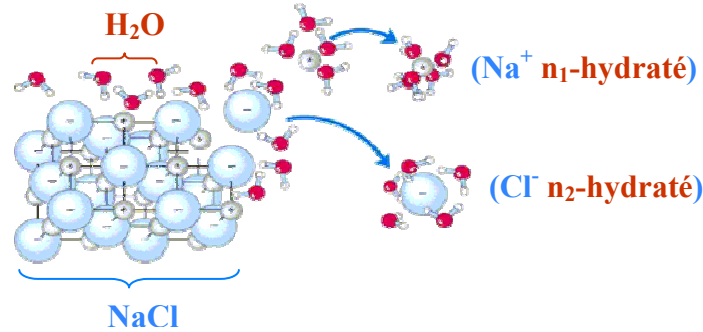


Figure III.1. Schéma d'hydratation des ions Na^+ et Cl^- en solution.

n_1 désigne le nombre d'hydratation de Na^+ , c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau formant un complexe avec l'ion Na^+ . De même, n_2 est le nombre d'hydratation de l'ion Cl^- .

Les constantes d'équilibres K_1 et K_2 des deux réactions III.28 et III.29, s'expriment ainsi :

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{Na}_H^+} x_{\text{Na}_H^+}}{\gamma_{\text{Na}_L^+} x_{\text{Na}_L^+} a_w^{n_1}} \quad (\text{III.30})$$

$$K_2 = \frac{\gamma_{\text{Cl}_H^-} x_{\text{Cl}_H^-}}{\gamma_{\text{Cl}_L^-} x_{\text{Cl}_L^-} a_w^{n_2}} \quad (\text{III.31})$$

Pour chaque ion Na^+ et Cl^- , l'indice « H » désigne la forme hydratée et l'indice « L » désigne la forme libre.

I.2.1. Expressions des fractions molaires « apparentes » et « vraies » (convention symétrique)

Pour exprimer les compositions « apparentes », z_{NaCl} et z_{W} , en fonction des compositions « vraies », $x_{\text{Na}_L^+}$, $x_{\text{Na}_H^+}$, $x_{\text{Cl}_L^-}$, $x_{\text{Cl}_H^-}$ et $x_{\text{W}'}$, au sens du modèle chimique, nous effectuons la même démarche que pour les solutions non électrolytiques. Ces expressions seront donc déduites :

- du bilan matière :

$$z_{\text{NaCl}} = \frac{x_{\text{Na}_H^+} + x_{\text{Na}_L^+} + x_{\text{Cl}_H^-} + x_{\text{Cl}_L^-}}{1 + x_{\text{W}'} + n_1 x_{\text{Na}_H^+} + n_2 x_{\text{Cl}_H^-}} \quad (\text{III.32})$$

- des relations « somme » :

$$z_{\text{NaCl}} + z_{\text{W}} = 1 \quad (\text{III.33})$$

$$\text{et } x_{\text{Na}_H^+} + x_{\text{Na}_L^+} + x_{\text{Cl}_H^-} + x_{\text{Cl}_L^-} + x_{\text{W}'} = 1 \quad (\text{III.34})$$

- de la relation d'électroneutralité :

$$x_{\text{Na}_H^+} + x_{\text{Na}_L^+} = x_{\text{Cl}_H^-} + x_{\text{Cl}_L^-} \quad (\text{III.35})$$

De plus :

- supposons que la composition « apparente », ou globale, de la solution est fixée, c'est-à-dire que z_{NaCl} et z_{W} sont connues ;

- supposons que les deux constantes d'équilibre K_1 et K_2 et les nombres d'hydratation n_1 et n_2 sont connus ;

- supposons établi un modèle de solution qui permet de calculer les coefficients d'activité des espèces « vraies » Na_L^+ , Na_H^+ , Cl_L^- et Cl_H^- , ainsi que le coefficient d'activité de l'eau en fonction de $x_{\text{Na}_L^+}$, $x_{\text{Na}_H^+}$, $x_{\text{Cl}_L^-}$, $x_{\text{Cl}_H^-}$ et $x_{\text{W}'}$ ($\gamma_{\text{Na}_L^+}$, $\gamma_{\text{Na}_H^+}$, $\gamma_{\text{Cl}_L^-}$, $\gamma_{\text{Cl}_H^-}$ et $\gamma_{\text{W}'}$ sont calculés) ;

Alors les 5 relations III.30, III.31, III.32, III.34 et III.35 permettent de déterminer les 5 fractions molaires.

Notons qu'il s'agit d'un système d'équations non linéaire qu'il convient de résoudre par une méthode appropriée qui pourra être généralisée à un système de dimension quelconque.

Notons aussi que, pour cet exemple, le système a été simplifié en ne considérant pas l'équilibre de dissociation de l'eau, qui impose deux espèces supplémentaires H^+ et OH^- .

I.2.2. Expressions des coefficients d'activité « apparents » et « vrais » (convention symétrique)

Comme précédemment, il est possible d'exprimer les coefficients d'activités « apparents » (γ_w , γ_{Na^+} et γ_{Cl^-}) en fonction des coefficients d'activité « vrais » et des fractions molaires « apparentes » et « vraies », en utilisant les expressions des potentiels chimiques des constituants du mélange. Nous obtenons les expressions suivantes :

$$\gamma_{Na^+} = \frac{\gamma_{Na_L^+} x_{Na_L^+}}{z_{Na^+}} = \frac{\gamma_{Na_H^+} x_{Na_H^+}}{K a_w^n z_{Na^+}}, \quad (III.36)$$

$$\gamma_{Cl^-} = \frac{\gamma_{Cl_L^-} x_{Na_L^-}}{z_{Cl^-}} = \frac{\gamma_{Cl_H^-} x_{Na_H^-}}{K a_w^n z_{Cl^-}} \quad (III.37)$$

et

$$\gamma_w = \frac{\gamma_{w'} x_{w'}}{z_w} \quad (III.38)$$

Ces expressions ont été publiées pour la première fois par Prigogine et Defay (1954).

Ainsi, en disposant des valeurs des constantes d'équilibre K_1 et K_2 , de celles des nombres d'hydratation des ions n_1 et n_2 , ainsi que d'une méthode pour calculer les coefficients d'activité des espèces du mélange, les compositions « apparentes » du mélange permettent de calculer les grandeurs $x_{Na_L^+}$, $x_{Na_H^+}$, $x_{Cl_L^-}$, $x_{Cl_H^-}$ et $x_{w'}$, en appliquant les relations III.30, III.31, III.32, III.34 et III.35 ; puis d'estimer les coefficients d'activités « apparents » γ_{NaCl} et γ_w à partir des relations III.36, III.37 et III.38.

Le coefficient d'activité moyen de NaCl est finalement calculé en appliquant la relation II.46 :

$$\gamma_{\text{NaCl}}^* = \left(\gamma_{\text{Na}^+}^{*v_C} \gamma_{\text{Cl}^-}^{*v_A} \right)^{\frac{1}{(v_C + v_A)}} \quad (\text{III.39})$$

Notons que, jusque là, nous avons suivi, pour les ions, la démarche adoptée pour les espèces non électrolytiques, et nous avons établi les relations entre potentiels chimiques et des coefficients d'activité selon une convention symétrique. Or, nous savons que les coefficients d'activité des constituants d'une solution électrolytique sont exprimés avec une convention dissymétrique, ce qui revient à choisir un ER corps pur liquide pour le solvant et un ER corps à dilution infinie dans l'eau pure pour les espèces chargées électriquement (les ions). D'un autre côté, nous devons nous rappeler que la plupart des modèles d'enthalpie libre d'excès ou de coefficients d'activité, utilisés pour décrire l'écart à l'idéalité des solutions aqueuses électrolytiques, utilisent généralement la convention dissymétrique. Il est donc utile de pouvoir passer aisément d'une convention à une autre pour représenter correctement les propriétés d'activité des solutions électrolytiques. Nous devons appliquer, pour cela, la relation I.91 entre γ_s et γ_s^* :

$$\gamma_s^* = \frac{\gamma_s}{\gamma_s^\infty} \quad (\text{I.91})$$

où γ_s^∞ est le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté dans l'ER corps pur liquide, à T et P.

I.2.3. Application de la convention dissymétrique

Avec la convention dissymétrique, les ions, Na^+ et Cl^- , sont définis pour un ER à dilution infinie dans l'eau pure, et l'eau pour un ER corps pur liquide, à T et P du mélange. La constante d'équilibre de la réaction III.30 s'écrit dans ce cas :

$$K_1^* = \frac{\gamma_{\text{Na}_H^+}^* x_{\text{Na}_H^+}}{\gamma_{\text{Na}_L^+}^* x_{\text{Na}_L^+} a_w^n} \quad (\text{III.40})$$

où $\gamma_{\text{Na}_L}^*$ et $\gamma_{\text{Na}_H}^*$ sont les coefficients d'activités « vrais » de Na^+ , sous forme libre et sous forme hydratée, définis par rapport à un ER corps à dilution infinie dans l'eau pure.

Pour exprimer les coefficients d'activités « apparents » (γ_w^* , $\gamma_{\text{Na}^+}^*$ et $\gamma_{\text{Cl}^-}^*$) en fonction des coefficients d'activité « vrais » et des compositions « apparentes » et « vraies », nous devons appliquer la relation I.91, pour pouvoir basculer sans ambiguïté d'un ER à un autre. L'expression du coefficient d'activité « apparent » de Na^+ , défini pour un ER corps pur liquide, a déjà été établie précédemment (relation III.36). Nous allons donc établir une expression pour le coefficient d'activité à dilution infinie de Na^+ ($\gamma_{\text{Na}^+}^\infty$).

Comme dans l'expression III.36, nous pouvons écrire :

$$\gamma_{\text{Na}^+}^\infty = \frac{\gamma_{\text{Na}_L}^\infty X_{\text{Na}_L}^\infty}{Z_{\text{Na}^+}^\infty} = \frac{\gamma_{\text{Na}_H}^\infty X_{\text{Na}_H}^\infty}{K Z_{\text{Na}^+}^\infty} \quad \text{avec } a_w \rightarrow 1 \text{ (à dilution infinie)} \quad (\text{III.41})$$

A dilution infinie, la concentration en soluté devient nulle, donc :

$$\frac{X_{\text{Na}_L}^\infty}{Z_{\text{Na}^+}^\infty} \rightarrow \frac{n_{\text{Na}_H}^\infty}{n_{\text{Na}^+}^\infty} \quad (\text{III.42})$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{X_{\text{Na}_L}^\infty}{Z_{\text{Na}^+}^\infty} \equiv \frac{1}{1 + \frac{K \gamma_{\text{Na}_L}^\infty}{\gamma_{\text{Na}_H}^\infty}} \quad (\text{III.43})$$

En utilisant cette équivalence, l'expression III.41 de $\gamma_{\text{Na}^+}^\infty$ devient :

$$\frac{1}{\gamma_{\text{Na}^+}^\infty} = \frac{1}{\gamma_{\text{Na}_L}^\infty} = \frac{K}{\gamma_{\text{Na}_H}^\infty} \quad (\text{III.44})$$

D'autre part, il est possible d'établir une relation entre la constante d'équilibre définie à l'ER corps pur, et celle définie à l'ER dilution infinie. D'après les relations III.28 et III.40, nous pouvons écrire :

$$\frac{x_{Na_H^+}}{x_{Na_L^+}} = \frac{\gamma_{Na_L^+}^*}{\gamma_{Na_H^+}^*} K^* a_W^n = \frac{\gamma_{Na_L^+}}{\gamma_{Na_H^+}} K a_W^n \quad (III.45)$$

ce qui permet d'établir une relation entre K et K^* :

$$K = \frac{\gamma_{Na_H^+}^\infty}{\gamma_{Na_L^+}^\infty} K^* \quad (III.46)$$

L'expression du coefficient d'activité à dilution infinie de Na^+ ($\gamma_{Na^+}^\infty$) peut alors être déduite à partir des expressions III.44 et III.46 :

$$\gamma_{Na^+}^\infty = \frac{\gamma_{Na_L^+}^\infty}{1 + K^*} \quad (III.47)$$

En remplaçant, ensuite, dans la relation I.91, les coefficients d'activités, γ_{Na^+} et $\gamma_{Na^+}^\infty$ par leurs expressions données, respectivement, en III.36 et III.47, l'expression du coefficient d'activité « apparent » de Na^+ , défini à l'ER dilution infinie, à T et P du mélange, s'écrit :

$$\gamma_{Na^+}^* = (1 + K^*) \frac{\gamma_{Na_L^+}^* x_{Na_L^+}}{z_{Na^+}} \quad (III.48)$$

Une expression de même forme peut être aussi établie pour l'ion Cl^- .

L'expression du coefficient d'activité « apparent » de l'eau, en convention dissymétrique, est la même que celle donnée en III.38 puisque ce dernier est défini pour un ER corps pur liquide, à T et P du mélange :

$$\gamma_w = \frac{\gamma_{w'} x_{w'}}{z_w} \quad (III.49)$$

Ici aussi, l'existence des espèces « vraies » permet de définir le nombre d'hydratation équivalent, pour chaque ion, dans le mélange. Ainsi, pour l'ion Na^+ , le nombre d'hydratation équivalent peut s'exprimer de la manière suivante :

$$n_{eq}(Na^+) = n \frac{x_{Na_H^+}}{x_{Na_H^+} + x_{Na_L^+}} \quad (III.50)$$

où n est le nombre de moles d'eau qui entourent une mole de Na^+ .

Etant donné que nous tenterons de représenter les propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques sur une large gamme de concentration, il est intéressant d'exprimer le nombre d'hydratation équivalent dans deux cas possibles.

- Cas de la dilution infinie : $\gamma_{\text{Na}_L^+}^* = \gamma_{\text{Na}_H^+}^* = a_w^n = 1$

La relation III.45 devient :

$$\frac{x_{\text{Na}_H^+}^\infty}{x_{\text{Na}_L^+}^\infty} = K^* = \frac{\gamma_{\text{Na}_L^+}}{\gamma_{\text{Na}_H^+}} K \quad (\text{III.51})$$

L'expression III.50 de n_{eq} , à dilution infinie, s'écrit alors :

$$n_{\text{eq}}^\infty(\text{Na}^+) = n \frac{K^*}{K^* + 1} \quad (\text{III.52})$$

D'après cette relation, si $K^* \rightarrow 0$, alors $n_{\text{eq}}^\infty \rightarrow 0$; ce qui veut dire qu'avec une faible constante d'hydratation, l'hydratation de l'ion n'est pas totalement nulle, mais négligeable. Par contre, lorsque K^* est très grand, $n_{\text{eq}}^\infty \rightarrow n$, et l'hydratation de l'ion est totale. C'est ce cas limite qui a été considéré dans le modèle ULPDHS (Achard, 1992). Le modèle qui est développé ici permet donc de faire une transition, robuste sur le plan thermodynamique, entre un modèle sans solvation et un modèle avec solvation fixe comme le modèle ULPDHS.

- Cas de la dilution non infinie :

En utilisant la relation III.45, l'expression de n_{eq} peut être développée ainsi :

$$n_{\text{eq}}(\text{Na}^+) = n \frac{x_{\text{Na}_H^+}}{x_{\text{Na}_H^+} + x_{\text{Na}_L^+}} = n \frac{\gamma_{\text{Na}_L^+}^* K^*}{\gamma_{\text{Na}_H^+}^*} a_w^n \frac{1}{\left(\frac{\gamma_{\text{Na}_L^+}^* K^*}{\gamma_{\text{Na}_H^+}^*} a_w^n + 1 \right)} \quad (\text{III.53})$$

En simplifiant, nous écrirons :

$$n_{\text{eq}}(\text{Na}^+) = n \frac{\alpha}{\alpha + 1} \quad (\text{III.54})$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\gamma_{\text{Na}_L}^* K^*}{\gamma_{\text{Na}_H}^*} a_W^n \quad (\text{III.55})$$

I.3. GENERALISATION

Dans les deux paragraphes précédents (I.1 et I.2), nous avons traité successivement des mélanges binaires eau-soluté (S) ou eau-sel (NaCl pris comme exemple) en montrant comment passer des fractions molaires « apparentes » aux fractions molaires « vraies » pour le soluté (S) ou pour le sel pris en exemple, et pour l'eau. Dans les mélanges multiconstituants, la résolution et le calcul des fractions molaires « vraies » nécessite que l'on développe une méthode de résolution particulière. Nous montrons dans l'annexe 4 comment traiter ce problème et comment nous l'avons abordé pour obtenir une méthode numériquement robuste.

I.4. CONCLUSIONS RELATIVES A LA PARTIE CHIMIQUE

La prise en compte du phénomène de solvation des molécules non électrolytiques (sucres, polyols...) ou des espèces chargées électriquement (ions), par les molécules d'eau, revient à définir trois types d'espèces dans la solution : les espèces « libres », c'est-à-dire non solvatées par l'eau, les espèces « hydratées » et l'eau « libre » ; ces trois espèces sont supposées être en équilibre chimique. La constante d'équilibre s'exprime à partir des potentiels chimiques de formation à l'ER, et les fractions molaires (ou les molalités) dépendent des coefficients d'activité (équation III.21). Dans cette partie, deux paramètres indépendants et ajustables sont définis : le nombre d'hydratation n et la constante d'équilibre d'hydratation K .

La description de l'équilibre d'hydratation entre les différentes espèces du mélange, appelées également espèces « vraies », nous a amené à définir les fractions molaires « vraies » qui leur correspondent. Ces fractions molaires dépendent de l'activité de l'eau dans la solution et de la concentration totale en soluté de telle sorte que l'hydratation moyenne ou équivalente est variable. Au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente, le nombre d'hydratation équivalent par molécule de soluté doit

diminuer ; la proportion de l'eau « libre » de la solution diminue alors que celle de l'eau d'hydratation augmente.

La partie chimique développée dans ce modèle constitue l'originalité de ce travail. A la différence du modèle ULPDHS, qui tient compte d'une hydratation fixe des espèces chargées, dans les solutions diluées, notre modèle prend en considération l'hydratation de toutes les espèces, aussi bien les molécules neutres (sucres, polyols, électrolytes non dissociés) que les espèces chargées électriquement. Ce modèle est donc applicable dans toute la gamme de concentration, ce qui n'est pas le cas du modèle ULPDHS.

Pour représenter l'écart à l'idéalité dans les solutions électrolytiques et non électrolytiques, nous calculons par la suite les coefficients d'activité des espèces « vraies » en utilisant des modèles physiques.

II. PARTIE PHYSIQUE DU MODELE

II.1. PRISE EN COMPTE DES INTERACTIONS DE COURTE PORTEE. MODELE UNIFAC

Dans ce travail, le modèle physique que nous avons sélectionné pour représenter les interactions dues à la proximité des molécules (interactions SR), aussi bien dans les solutions électrolytiques que non électrolytiques, est le modèle de composition locale UNIFAC, basé sur une méthode de contribution de groupes, tel qu'il a été modifié par Larsen *et al.* (1987). Ce modèle a été utilisé car ses performances pour traiter des mélanges aqueux sont reconnues et parce qu'il permet une assez bonne représentation de l'effet de la température sur les coefficients d'activité.

Pour que la représentation de l'enthalpie libre d'excès du mélange soit proche de la réalité, le modèle UNIFAC sera utilisé en tenant compte des phénomènes de solvation des espèces, en considérant que les espèces hydratées se comportent comme des molécules chimiques comportant des molécules d'eau. Nous admettons, dans cette étude, que le nombre de molécules d'eau par espèce peut être un nombre fractionnaire.

Les coefficients d'activité des espèces « vraies » sont donc calculés en utilisant les fractions molaires « vraies » et les paramètres de structure du modèle UNIFAC adaptés à l'hydratation. Une fois ces coefficients d'activité connus, il est possible d'accéder aux coefficients d'activité des espèces « apparentes » du mélange à travers les relations développées précédemment.

Rappelons que le modèle de contribution de groupes UNIFAC est développé à partir de la convention symétrique, ce qui revient à prendre un ER corps pur liquide à T et P du mélange.

II.1.1. Expression des coefficients d'activités dans le modèle UNIFAC

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans le modèle UNIFAC, l'enthalpie libre d'excès est calculée comme étant la somme deux contributions, combinatoire et résiduelle :

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} \quad (\text{II.19})$$

Le coefficient d'activité symétrique de chaque espèce « vraie » i (libre ou hydratée) présente dans le mélange s'écrit également comme la somme des deux contributions, combinatoire et résiduelle :

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^{\text{UNIFAC}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}}^{\text{UNIFAC}} \quad (\text{II.22})$$

Larsen *et al.* (1987) ainsi que Kikic *et al.* (1980) ont modifié le calcul des fractions volumiques, et l'expression de la partie combinatoire qui en résulte s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^{\text{UNIFAC}} = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \quad (\text{III.56})$$

où la fraction volumique ω_i modifiée est donnée par l'expression :

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{III.57})$$

r_i est le paramètre de volume de la molécule ; il varie avec le type de molécule. Les fractions de volume et de surface des constituants du mélange sont calculées à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k par des règles d'additivité simples :

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} R_k \quad (II.25)$$

et

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} Q_k \quad (II.26)$$

L'expression de la partie résiduelle reste la même et s'écrit :

$$\ln \gamma_{i,\text{résiduel}} = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (II.27)$$

où Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange et $\Gamma_{k,i}$ le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i .

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NG} \Theta_j \Psi_{j,k} \right) - \sum_{j=1}^{NG} \frac{\Theta_j \Psi_{k,j}}{\sum_{m=1}^{NG} \Theta_m \Psi_{m,j}} \right] \quad (II.28)$$

Le terme Θ_k représente la fraction surfacique du groupe k dans la solution ; celle-ci est déduite de sa fraction molaire x_k par les expressions :

$$\Theta_k = \frac{x_k Q_k}{\sum_{m=1}^{NG} x_m Q_m} \quad (II.29)$$

et

$$x_i = \frac{\sum_j x_j v_{1,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}} \quad (II.30)$$

Les facteurs de Boltzmann $\psi_{k,l}$ représentant les interactions énergétiques entre les groupes k et l dans la solution sont donnés par les paramètres d'interaction $a_{k,l}$ entre les sous-groupes ; ces paramètres dépendent de la température :

$$\Psi_{k,l} = \exp\left(\frac{-a_{k,l}}{R T}\right) \quad (\text{II.31})$$

Pour décrire l'effet de la température sur les paramètres d'interaction, Larsen *et al.* (1987) utilisent trois paramètres :

$$a_{kl}(T) = a_{kl,1} + a_{kl,2}(T - T^0) + a_{kl,3}\left(T \ln \frac{T^0}{T} + T - T^0\right) \quad (\text{III.58})$$

T^0 est une température de référence arbitraire fixée à 298,15K. Le premier coefficient permet de décrire l'énergie d'excès de Gibbs, le deuxième coefficient est nécessaire pour décrire l'enthalpie d'excès et le troisième coefficient décrit la capacité calorifique d'excès.

II.1.2. Paramètres du modèle UNIFAC

Les paramètres du modèle UNIFAC sont les paramètres de structure R_k et Q_k et les paramètres d'interactions a_{ij} qui correspondent aux groupes fonctionnels constituant une molécule non électrolytique (sucre, alcool, polyols...), ou aux espèces chargées (ions).

Les paramètres de structure et d'interaction des groupes non électrolytiques utilisés dans cette étude sont disponibles dans les tables originales d'UNIFAC (Larsen *et al.*, 1987). Concernant les ions, il n'existe pas de valeurs pour ces paramètres figurant dans la table UNIFAC et nous sommes donc obligés de les calculer. Le calcul des paramètres R_k et Q_k des ions est réalisé à partir de considérations physiques. Les seules données disponibles, avec une bonne précision, dans la littérature (Lide, 2003) et relatives à la structure des ions, sont leur rayon cristallin r_c à 0K.

II.1.2.1. Paramètres de structure

Les paramètres de structure R_k et Q_k adoptés dans cette étude sont ceux calculés par Achard (1992), à partir des valeurs de r_c ($\text{\AA}$) de la littérature (données de Weast, 1973 reprises par Lide, 1992 et Lide, 2003), selon les expressions suivantes :

$$R_k = \frac{4 \pi r_c^3 N_A}{3 \cdot 15,17} \quad (\text{III.59})$$

$$Q_k = \frac{4 \pi r_c^2 N_A}{2,510^9} \quad (\text{III.60})$$

Rappelons que la solvation des molécules non électrolytiques ou des ions par l'eau se traduit par une modification de leur volume et de leur surface. Pour cela, il faut calculer de nouveaux paramètres de structure $R_{k,h}$ et $Q_{k,h}$ des groupements fonctionnels ou des ions, en tenant compte de la solvation de chacun d'entre eux par les n_k molécules d'eau. La correction des paramètres de structure se fait selon les relations suivantes :

$$R_{k,h} = R_k + n_k R_l \quad (\text{III.61})$$

$$Q_{k,h} = Q_k + n_k Q_l \quad (\text{III.62})$$

R_l et Q_l sont les paramètres de structure de l'eau ($R_l=0,92$; $Q_l=1,40$) et n_k est le nombre de molécules d'eau qui hydratent un groupe fonctionnel k d'un constituant non électrolytique du mélange. Pour les ions, n_k est le nombre d'hydratation n de l'ion, étant donné que chaque ion issu de la dissociation d'une base ou d'un acide constitue un groupe fonctionnel à part entière.

Une fois les paramètres de structure des groupes et des ions corrigés, il est possible de calculer, par la suite, les fractions de volume et de surface des constituants du mélange, selon les relations II.25 et II.26.

II.1.2.2. Paramètres d'interaction

Les autres paramètres utilisés par le modèle UNIFAC sont les paramètres d'interaction a_{ij} . Dans le cas des espèces non électrolytiques, les coefficients d'interaction

a_{ij} entre les groupements fonctionnels des molécules neutres du mélange sont, comme nous l'avons mentionné précédemment, présentés dans la table de Larsen *et al.* (1987). Dans le cas des ions en solution aqueuse, il n'existe pas de valeurs relatives aux coefficients d'interaction a_{ij} dans la base du modèle UNIFAC. Ceci a conduit à les identifier à partir de données expérimentales d'activité.

Afin de limiter le nombre de paramètres nécessaires pour l'application des modèles physiques (UNIFAC et PDH), nous exprimerons les paramètres a_{ij} , de la même façon que Achard (1992), c'est-à-dire, en fonction des énergies d'interactions u_{ij} et u_{jj} avec :

$$a_{ij} = u_{ij} - u_{jj} \quad (\text{III.63})$$

Les u_{ij} sont directement proportionnelles à l'intensité des interactions entre deux espèces i et j et les u_{jj} représentent les énergies d'interaction entre deux espèces j et j de même nature ou de même charge. Lorsqu'il s'agit de deux cations ou de deux anions, les paramètres u_{cc} et u_{aa} sont supposés très grands étant donné que les particules de même charge se repoussent. Sander *et al.* (1986a, 1986b, 1986c) ont choisi de les fixer à une valeur de $u_{cc} = u_{aa} = 2500\text{K}$.

L'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau u_{II} a été déterminée par Achard (1992) en appliquant la relation :

$$u_{\text{II}} = \frac{-\Delta u_l}{(5R q_l)} \approx -700\text{K} \quad (\text{III.64})$$

Concernant les énergies d'interaction cation-anion u_{ca} ou anion-cation u_{ac} elles sont supposées nulles étant donné que les interactions entre deux ions de charge opposée sont principalement électrostatiques et donc prises en compte par le modèle PDH. Toutefois, ces paramètres peuvent parfois faire l'objet d'un ajustement correctif pour améliorer la représentation des coefficients d'activité des constituants d'une solution d'électrolytes, surtout lorsque celle-ci est concentrée. Ainsi, nous nous intéresserons seulement à l'identification des paramètres d'interaction ion-eau ($u_{i,w}$), dans le cas des solutions aqueuses électrolytiques.

Toutes ces hypothèses permettent de limiter le nombre de paramètres à identifier et de garder au modèle son caractère prédictif.

La présence de molécules organiques (sucres, polyols, alcools...) dans les solutions électrolytiques peut être également prise en compte par le modèle UNIFAC. Nous devons, dans ce cas, considérer les interactions entre les espèces ioniques et les groupements fonctionnels de ces molécules. Concernant les espèces ioniques, nous savons que chaque électrolyte en solution, se dissocie en deux ions de charge opposée i et j ; les paramètres a_{ij} étant différents des paramètres a_{ji} . Dans ce travail, nous avons choisi de prendre les paramètres identifiés précédemment par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994b). Tout comme dans les systèmes eau-ion, les paramètres qui ont été identifiés sont les énergies d'interaction u_{ij} . Le calcul des a_{ij} a été effectué ensuite, en appliquant les relations suivantes :

$$a_{k,ion} = u_{k,ion} - u_{ion,ion} \quad (III.65)$$

$$a_{ion,k} = u_{k,ion} - u_{k,k} \quad (III.66)$$

où k représente le nombre de groupements fonctionnels différents issus de la décomposition structurale des molécules organiques. Les principaux groupements des molécules organiques à prendre en compte sont OH, CH, C-O-C=O (ester), CH-O (éther), H-C=O (aldéhyde) et C=O (cétones). Cependant, étant donné que les données relatives aux alcools sont les plus nombreuses, nous nous intéresserons plus particulièrement aux paramètres d'interaction entre les ions et les groupements fonctionnels des alcools, qui sont CH, OH et CH₃OH. De plus, comme nous utilisons une méthode de contribution de groupes, les paramètres d'interaction ion-CH et ion-OH déterminés avec quelques systèmes peuvent être employés par la suite dans le cas d'autres mélanges n'ayant pas servi à l'identification.

Pour résoudre les relations III.65 et III.66, seuls deux groupements k (OH et CH) ont été considérés pour l'identification des paramètres u_{ij} . Les énergies d'interaction à déterminer sont donc $u_{k,c}$, $u_{k,a}$ et $u_{k,k}$ ($k=1, 2$). Les énergies d'interactions entre groupements $u_{k,k}$ ont été calculées selon la relation :

$$u_{k,k} = a_{k,w} - a_{w,k} + u_{w,w} \quad (\text{III.67})$$

Les paramètres d'interaction entre les groupements k et l'eau sont connus et peuvent être déterminés à partir des paramètres d'interaction issus des tables de Larsen *et al.* (1987) et la valeur de $u_{w,w}$ est de -700 K. Au final, les seuls paramètres identifiés par Achard (1992) sont les énergies d'interactions $u_{k,c}$ et $u_{k,a}$. Le fait que celles-ci sont spécifiques aux ions et non pas aux électrolytes a permis de conserver l'aspect prédictif du modèle.

Les alcools qui ont été utilisés par Achard (1992) pour réaliser l'identification des paramètres d'interaction entre les ions et les groupes fonctionnels OH et CH sont, d'abord le méthanol qui constitue un groupe à part entière, ensuite l'éthanol, le propanol-1 et le propanol-2 ; les groupes CH et OH sont communs à ces trois alcools.

II.2. PRISE EN COMPTE DES INTERACTIONS DE LONGUE PORTEE. MODELE PDH

Pour tenir compte des interactions électrostatiques, nous avons couplé au modèle UNIFAC, le modèle de Pitzer (1980) modifié, basé sur la théorie de Debye-Hückel (PDH).

Ainsi, pour une espèce neutre ou chargée i , nous pouvons écrire :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}}^{\text{UNIFAC}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}}^{\text{UNIFAC}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}} \quad (\text{III.68})$$

où γ_i représente le coefficient d'activité de l'ion défini à partir de l'état de référence habituel (corps pur).

Le modèle de coefficient d'activité PDH est exprimé en convention dissymétrique ($\gamma_i^{*\text{PDH}}$), ce qui revient à choisir un ER corps pur liquide pour les corps neutres présents dans le mélange (eau, solvants organiques, composés dissous non électrolytiques, composés non dissociés d'électrolytes partiellement dissociables...) et un ER à dilution infinie dans l'eau pure pour les espèces chargées électriquement (ions).

La combinaison du modèle de contribution de groupes UNIFAC avec le modèle de solutions électrolytiques PDH permet ensuite, d'obtenir de façon plus simple les

coefficients d'activité γ_i des composés neutres, pour un ER corps pur liquide à T et P du système, en utilisant l'équation III.68. Bien entendu, cette combinaison n'est possible que si les ER utilisés dans les deux contributions sont les mêmes pour un composé donné.

Pour les coefficients d'activité des espèces qui interagissent à courte portée (γ_i^{UNIFAC}) définis pour un ER à dilution infinie, il est possible de les normaliser en utilisant la relation I.91. Par contre, pour les coefficients d'activité des ions qui interagissent à longue portée, il n'est pas possible de les normaliser à un ER corps pur liquide, étant donné qu'il n'existe pas de relation simple de passage de $\gamma_i^{*\text{PDH}}$ à γ_i^{PDH} , ce qui est logique puisque le modèle des coefficients d'activité dans les solutions électrolytiques est bâti de façon à tenir compte de la condition d'électroneutralité. Par conséquent, les ER des espèces chargées ne peuvent pas être considérés comme des états où l'ion est à l'état corps pur. L'adoption de la convention dissymétrique est donc imposée par la structure des modèles de solutions électrolytiques, tel que le modèle PDH.

II.2.1. Expression des coefficients d'activités par le modèle PDH

L'enthalpie libre d'excès adoptée est exprimée selon la convention dissymétrique, à l'échelle des fractions molaires « vraies ». Son expression est donnée par la relation suivante :

$$\frac{g^{\text{E*,PDH}}}{R T} = - \sum_k x_k \left(\frac{1}{M_s} \right)^{1/2} \left(\frac{4 A_\Phi I_x}{\ell} \right) \ln \left(1 + \ell I_x^{1/2} \right) \quad (\text{III.69})$$

k inclut toutes les espèces moléculaires et ioniques et M_s est la masse molaire du solvant et ℓ correspond à la distance minimale d'approche entre deux ions de signe contraire, définie par Debye et Hückel ; elle a été ajustée aux résultats expérimentaux. Pitzer (1980) la considère comme constante et égale à 14,9 dans l'échelle des fractions molaires.

Dans l'expression III.69, A_Φ est le paramètre usuel de Debye-Hückel (par rapport à la molalité et au coefficient osmotique) :

$$A_\Phi = \frac{1}{3} (2 \pi N_A \rho_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D_s k T} \right)^{3/2} \quad (\text{III.70})$$

où ρ_s est la masse volumique du solvant (kg.m^{-3}), e la charge de l'électron, k la constante de Boltzman et D_s la constante diélectrique du solvant.

I_x est la force ionique de la solution exprimée dans l'échelle des fractions molaires ; elle est exprimée comme la relation II.43, mais en remplaçant la molalité m_i de i par sa fraction molaire x_i :

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i^{nl} x_i z_i^2 \quad (\text{III.71})$$

z_i étant la charge de l'ion i .

La dérivation de l'équation III.69 permet d'obtenir l'expression du coefficient d'activité de l'espèce i en solution selon la convention dissymétrique :

$$\ln \gamma_i^{*PDH} = - \left(\frac{1}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \left[\frac{2 z_i^2}{\ell} \ln \left(1 + \ell I_x^{1/2} \right) + \left(\frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2 I_x^{3/2}}{1 + \ell I_x^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{III.72})$$

Cette expression tient compte de l'effet de la force ionique sur l'activité des ions et des espèces neutres (eau, solvants organiques...). Lorsque la force ionique tend vers 0, le coefficient d'activité de toutes les espèces en solution tend vers 1.

A partir de γ_C^* et γ_A^* qui sont les coefficients d'activités des cations et des anions calculés par le modèle PDH en appliquant la convention dissymétrique, il est possible de calculer par la suite le coefficient d'activité de l'électrolyte $\gamma_{\pm}^*$ en appliquant la relation :

$$\gamma_{\pm}^* = \left(\gamma_C^{*v_+} \gamma_A^{*v_-} \right)^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}} \quad (\text{II.46})$$

II.2.2. Adaptation du modèle PDH à la représentation des propriétés d'excès des solutions électrolytiques concentrées

Les solutions électrolytiques très concentrées sont caractérisées par de forts écarts à l'idéalité. Lors de la représentation des propriétés d'excès de ces solutions, par le modèle physico-chimique que nous avons développé jusque là, nous avons obtenu des écarts significatifs entre les données expérimentales d'activité et les valeurs calculées par le

modèle ; ces écarts étaient particulièrement prononcés au niveau des zones les plus concentrées (16 à 20 mole.kg⁻¹ environ). Nous avons donc supposé que les écarts à l'idéalité observés généralement dans les solutions très concentrées ne sont pas seulement dus aux interactions de courte portée et aux interactions électrostatiques de longue portée, mais qu'ils sont également liés à d'autres phénomènes influençant la configuration des espèces présentes dans le mélange. Afin de mieux représenter ces écarts, nous sommes inspirés d'une extension du modèle NRTL de Chen *et al.* (2001) et Chen et Song (2004), appliquée aux solutions aqueuses concentrées en électrolytes organiques.

Dans leur modèle, Chen *et al.* (2001) associent l'augmentation de la non-idéalité de la solution à la taille des ions organiques qui ont tendance à former des micelles aux fortes concentrations (Smith et Robinson, 1942). Selon eux, cette croissance de la taille des molécules ne peut être traduite ni par des interactions de longue portée ion-ion, ni par des interactions de courte portée ion-molécules neutres. En effet, nous savons déjà que chaque ion organique possède deux extrémités différentes, un groupe ionique en tête de nature hydrophile et un groupe hydrocarboné en queue de nature hydrophobe. Ces deux extrémités interagissent donc de façon différente, chacune avec les molécules de solvant, ce qui contribue à la formation de micelles dans le mélange, aux fortes concentrations. Chen *et al.* (2001) considèrent donc que ce sont ces caractéristiques moléculaires qui doivent être prises en compte, par un modèle thermodynamique, pour mieux représenter l'énergie d'excès de Gibbs dans les solutions aqueuses d'électrolytes organiques. A partir de ces considérations, ces auteurs établissent une extension du modèle NRTL d'électrolytes (Chen *et al.*, 1982 ; Chen et Evans, 1986 ; Chen *et al.*, 1999) qui est en fait une intégration du modèle NRTL avec le modèle NRTL appliqué aux polymères (Chen, 1993). Avec leur modèle, Chen *et al.* (2001) traitent ainsi les ions organiques comme des oligomères qui comportent des segments d'hydrocarbure et des segments ioniques, chaque segment ayant des interactions physiques distinctes avec les espèces qui l'entourent.

Pour tenir compte de toutes les interactions, le modèle de Chen *et al.* (2001) possède trois termes : un terme de Pitzer-Debye-Hückel, qui tient compte des interactions ion-ion de longue portée, un terme de composition locale basé sur les interactions entre segments et un terme de Flory-Huggins :

$$\frac{g^{E*}}{RT} = \frac{g^{E*,PDH}}{RT} + \frac{g^{E*,cl}}{RT} + \frac{g^{E*,FH}}{RT} \quad (III.73)$$

Le terme de composition locale, basé sur les interactions entre les segments individuels formant l'ion organique, suppose que les interactions physiques de chaque segment avec les autres segments et espèces qui l'entourent sont uniques et déterminent la composition locale autour de ce segment. Les segments individuels de l'ion organique peuvent inclure des segments cationiques c, des segments anioniques a et des segments de molécules m.

Comme l'expression III.73, le coefficient d'activité peut être exprimé comme la somme des trois termes :

$$\ln \gamma_I^* = \ln \gamma_I^{*PDH} + \ln \gamma_I^{*cl} + \ln \gamma_I^{*FH} \quad (III.74)$$

Chaque terme correspondant au coefficient d'activité de l'oligomère I est la somme des contributions des segments qui le constituent, ainsi :

$$\ln \gamma_I^{cl} = \sum_c r_{c,I} \ln \gamma_{c,I}^{cl} + \sum_a r_{a,I} \ln \gamma_{a,I}^{cl} + \sum_m r_{m,I} \ln \gamma_{m,I}^{cl} \quad (III.75)$$

où $r_{j,I}$ représente le nombre de segments de type j dans l'espèce I.

La normalisation en convention dissymétrique s'effectue ensuite en appliquant la relation :

$$\ln \gamma_I^{*cl} = \ln \gamma_I^{cl} - \ln \gamma_I^{\infty cl} \quad (III.76)$$

De même, le terme PDH est obtenu par la sommation des contributions des différents segments ioniques de l'espèce I :

$$\ln \gamma_I^{*PDH} = \sum_c r_{c,I} \ln \gamma_{c,I}^{*PDH} + \sum_a r_{a,I} \ln \gamma_{a,I}^{*PDH} \quad (III.77)$$

Le terme de Flory-Huggins est d'abord exprimé selon la convention symétrique :

$$\ln \gamma_I^{FH} = \ln \left(\frac{\phi_I}{x_I} \right) + 1 - m_I \sum_j \left(\frac{\phi_j}{m_j} \right) \quad (III.78)$$

ce terme est ensuite normalisé en appliquant la relation :

$$\ln \gamma_I^{*FH} = \ln \gamma_I^{FH} - \ln \gamma_I^{\infty FH} \quad (III.79)$$

Dans notre modèle, nous avons choisi d'intégrer seulement le terme de PDH utilisé par Chen *et al.* (2001), pour la représentation des propriétés d'excès des solutions électrolytiques concentrées étant donné que les interactions de courte portée sont bien prises en compte, à la fois par le modèle chimique d'hydratation et par le modèle physique de composition locale UNIFAC. Nous intégrerons ainsi la relation III.79 dans le modèle, en assimilant les différentes espèces ioniques hydratées, au sein d'une même espèce I (électrolyte), aux segments ioniques décrits par Chen *et al.* (2001). Au lieu de considérer le nombre de segments différents $r_{j,I}$ dans un ion organique, nous considérerons le nombre d'ions différents (cations ou anions) et solvatés $n_{j,I}$ par électrolyte I :

$$\ln \gamma_I^{*PDH} = \sum_c n_{c,H,I} \ln \gamma_{c,I}^{*PDH} + \sum_a n_{a,H,I} \ln \gamma_{a,I}^{*PDH} \quad (III.80)$$

II.2.3. Paramètres du modèle PDH

II.2.3.1. Constante diélectrique

La constante diélectrique de l'eau D_w , utilisée dans la relation de Debye-Hückel, dans le cas des solutions aqueuses électrolytiques, est une corrélation empirique en fonction de la température ; elle s'écrit :

$$D_w = -31,61 + \frac{32733,43}{T} \quad (III.81)$$

Les valeurs expérimentales qui ont aidé à établir cette corrélation sont issues de l'ouvrage de Perry *et al.* (1984). Nous pouvons retrouver aussi dans la littérature (Lide, 2003) différentes valeurs de constantes diélectriques de solvants liquides, de gaz ou de fluides, pour différentes températures.

Cependant, il a été plus difficile de corréler ce paramètre avec la concentration en ions dans les solutions aqueuses. L'effet de la concentration sur la constante diélectrique a été plutôt mis en évidence d'une manière expérimentale. D'un autre côté, la collecte des informations expérimentales depuis plusieurs années, a rendu possible l'étude des effets de la composition des solutions électrolytiques (et non électrolytiques) sur la constante diélectrique. Dans un article, Wang et Anderko (2001) citent les modèles qui ont été développés ces dernières années pour représenter les constantes diélectriques de solvants

mixtes et de solutions électrolytiques en fonction de la température, de la pression et de la concentration des composés ioniques et non ioniques.

II.2.3.2. Masse molaire moyenne

Ce paramètre correspond à toutes les espèces non chargées présentes dans les solutions électrolytiques (eau, autres solvants, acides ou bases non dissociés...). Le calcul de la masse molaire moyenne $\overline{M}$ est réalisé à partir des fractions molaires apparentes des espèces non chargées correspondant à une solution équivalente supposée sans ions.

II.2.3.3. Distance minimale entre deux ions

Il s'agit du paramètre ℓ correspondant à la distance minimale d'approche de deux ions de charges opposées et de rayons ioniques r_+ et r_- . Sa valeur est en principe égale à la somme des rayons solvatés. Elle peut cependant être plus faible si nous supposons possible l'interpénétration des sphères de solvation des ions. Dans ce modèle, nous avons choisi de prendre la même valeur que Chen *et al.* (1982), c'est-à-dire la valeur $\ell = 14,9$.

II.3. CONCLUSIONS RELATIVES A LA PARTIE PHYSIQUE

Dans cette partie, la non-idéalité des solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques est représentée par des interactions physiques non spécifiques, prises en compte par un modèle prédictif de contribution de groupes (modèle UNIFAC). Dans le cas des solutions électrolytiques, l'écart à l'idéalité est représenté en considérant, en plus des interactions physiques non spécifiques, des interactions spécifiques de nature électrostatique, prises en compte par le terme de Pitzer-Debye-Hückel (modèle PDH).

L'application du modèle UNIFAC seul et son association avec le modèle PDH, pour la représentation des propriétés d'activité des solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques, respectivement, constituent des outils prédictifs étant donné que la plupart des paramètres utilisés par le modèle n'ont pas été modifiés et que nous n'avons ajusté que les paramètres d'interaction ion-eau pour être en adéquation avec les données expérimentales.

CONCLUSION

Un modèle physico-chimique d'estimation des coefficients d'activité est proposé. Il peut être considéré comme « a second approximation form of the chemical solution theory (Sandler, 1994) » car non seulement il suppose que l'hydratation introduit une nouvelle espèce en solution (partie chimique), mais aussi il admet que cette nouvelle solution devient non idéale lorsque sa concentration augmente (partie physique).

Le modèle est constitué à la fois par un terme chimique d'hydratation, un terme UNIFAC Larsen et un terme de Pitzer-Debye-Hückel.

Ce modèle a été développé dans le but de corriger certaines faiblesses des modèles physiques seuls appliqués aux systèmes fortement non idéaux. Il sera appliqué dans la suite de ce travail pour la représentation des propriétés d'excès des solutions aqueuses concentrées, électrolytiques ou non électrolytiques, à un ou plusieurs constituants.

L'autre caractéristique du modèle est son aspect prédictif étant donné qu'il ne nécessite que l'identification de trois paramètres ; les paramètres n et K du modèle chimique et les paramètres d'interaction a_{ij} , entre les espèces ioniques et les molécules d'eau, du modèle de contribution de groupes UNIFAC.

Chapitre IV :

**Application du modèle d'hydratation variable à la
représentation des propriétés des solutions aqueuses
non électrolytiques**

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses non électrolytiques, en particulier celles des solutions aqueuses, binaires ou à plusieurs constituants, de sucres et de leurs dérivés, les polyols (ou alcools de sucre). Rappelons que ces deux familles de carbohydrates jouent un rôle très important dans les produits alimentaires et pharmaceutiques, dans lesquels ils sont souvent présents en grande concentration. Parmi leurs applications, ces molécules sont très utilisées dans les procédés de conservation où elles contribuent à l'ajustement de l'activité de l'eau de milieux présentant un risque de contamination ou de prolifération microbienne. Les sucres et les polyols contribuent également à donner des propriétés rhéologiques et fonctionnelles particulières aux aliments, comme la formation de gel, la stabilisation, « la saveur sucrée », etc. Par ailleurs, la connaissance des propriétés thermodynamiques, telles que l'activité de l'eau, la solubilité, les températures d'ébullition et de congélation, est indispensable pour le développement des procédés alimentaires. Il existe dans la littérature des tables de ces propriétés, mais elles ne sont pas toujours cohérentes et validées. Tester le modèle sur ces propriétés est donc intéressant à la fois pour sa validation et pour la sélection d'un corps de données cohérent.

De nombreux modèles ont été utilisés pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de sucres et de polyols. La plupart d'entre eux sont des modèles physiques de contribution de groupes, à cause de leurs performances et de leurs natures prédictives. Ces modèles ont été appliqués avec succès, principalement aux solutions diluées ou peu concentrées (Achard *et al.*, 1992 ; Le Maguer, 1992 ; Peres et Macedo, 1996, 1997 ; Ninni *et al.*, 2000 ; Jónsdóttir *et al.*, 2002). Leur utilisation dans la représentation de propriétés thermodynamiques de solutions concentrées reste toutefois très limitée. Les autres modèles appliqués se basent plutôt sur des contributions chimiques pour décrire l'écart à l'idéalité des solutions non électrolytiques (Scatchard, 1921 ; Stokes et Robinson, 1966 ; Schönert, 1986a, 1986b ; Van Hook, 1987). Cependant, peu de modèles combinant les deux types de contributions, physiques et chimiques, ont été utilisés. A notre connaissance, il y en a seulement deux : celui de Catté *et al.* (1994), composé par un modèle de contribution de groupes UNIFAC associé à un modèle d'équilibres chimiques (équilibres de solvation et équilibres entre différentes formes de sucres), et celui de Ferreira *et al.* (2003), dont la partie physique utilise également le modèle UNIFAC et la partie chimique tient compte des

phénomènes d'association entre les groupes hydroxyles, en se basant sur la théorie de Wertheim pour les fluides ayant d'importantes forces attractives et directionnelles (Wertheim, 1984, 1986). Le modèle physico-chimique vient donc s'ajouter à ces deux modèles, dans le but d'apporter une meilleure description des propriétés des solutions non électrolytiques, en particulier les solutions concentrées.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au phénomène d'hydratation des sucres et des polyols par l'eau. Ensuite, nous testerons l'aptitude de ce modèle à représenter les propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres de phase de différentes solutions, à deux ou plusieurs constituants.

I. LES SUCRES ET LES POLYOLS DANS L'EAU : PHENOMENE D'HYDRATATION

Les interactions solvant-soluté désignent, de manière générale, les liaisons hydrogène entre une molécule dissoute et son solvant ; lorsque le solvant est l'eau, on parle d'hydratation.

L'hydratation des sucres et des polyols est spécifique car elle est due à la polarité de chaque groupement hydroxyle OH qui les constitue, chaque groupe pouvant donner et accepter une liaison hydrogène à la fois (figure IV.1). Cette spécificité est également liée à la conformation de la molécule, qui participe à définir la direction et la force de la liaison hydrogène.

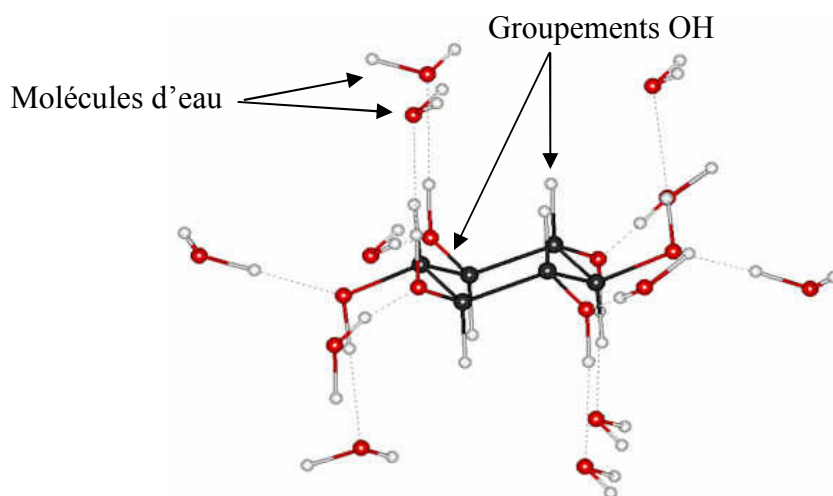
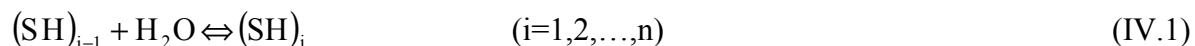


Figure IV.1. Hydratation des groupes hydroxyles d'un monosaccharide par l'eau.

Plusieurs études ont été menées et de nombreuses méthodes expérimentales et théoriques ont été employées dans le but de mieux décrire le phénomène d'hydratation des sucres. Dans leur théorie, Robinson et Stokes (1961) considèrent le saccharose présent dans une solution aqueuse, comme un soluté quasi-idéal dont les propriétés thermodynamiques en solution peuvent être traduites par une simple série d'équilibres d'hydratation :



où $(\text{SH})_i$ représente le saccharose hydraté par i molécules d'eau, et n représente le nombre total de sites de saccharose libres où les molécules d'eau peuvent se lier. Le nombre de ces équilibres est égal au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la molécule de sucre.

Plus tard, Lemieux (1971) a souligné l'existence d'une relation étroite entre les phénomènes d'hydratation et la configuration des molécules de sucre en solution. Franks *et al.* (1972) ont confirmé cette hypothèse à l'aide de mesures expérimentales de compressibilité et de volume molaire partiel de solutions diluées de sucres. Les résultats obtenus par ces mesures ont conduit les auteurs à opter pour un modèle d'hydratation spécifique où ils relient l'hydratation à la proportion de groupes OH situés en position équatoriale et des groupes OH situés en position axiale. Franks *et al.* (1973) ont confirmé ce modèle d'hydratation spécifique, un an plus tard, par des mesures calorimétriques et diélectriques.

Les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) et résonance diélectrique (RD) ont permis aussi de démontrer que chaque groupe OH du glucose, présent dans une solution aqueuse, forme au moins deux liaisons hydrogène avec l'eau (Harvey *et al.*, 1976 ; Harvey et Simons, 1978). Ces techniques ne permettaient pas, cependant, d'observer de différences entre les phénomènes d'hydratation des hexoses isomères.

D'autres mesures de volumes molaires partiels et de compressibilité, effectuées par Høiland et Holvik (1978), ont permis de constater que le nombre de groupes OH en position équatoriale et leur position relative dans la molécule, jouent un rôle important dans l'hydratation des sucres. De même, Galema *et al.* (1990, 1992) ainsi que Galema et Høiland (1991) ont confirmé la nature stéréochimique de l'hydratation des sucres par des mesures de compressibilité et d'expansibilité. Ils ont suggéré que le phénomène d'hydratation est lié à la position relative des groupes OH en position 2 et 4 sur les molécules d'hexoses. Uedaira et Uedaira (2001) ont également souligné l'importance des groupes OH et de leur position équatoriale sur l'hydratation des sucres et des polyols.

Plus récemment, Branca *et al.* (2001) se sont intéressés à l'hydratation des disaccharides : tréhalose, maltose et saccharose. Ils ont montré, à partir de mesures de viscosité et de compressibilité que le tréhalose se lie d'avantage à l'eau, sur tout l'intervalle de température étudié (298K-333K). Ces résultats ont été confirmés par des études de dynamique moléculaire (Conrad et de Pablo, 1999 ; Ekdawi-Sever *et al.*, 2003).

Le développement des méthodes de simulation moléculaire a permis, récemment, d'avoir des informations intéressantes sur les liaisons hydrogène eau-sucre et sur les conformations au minimum d'énergie. Ainsi, Immel et Lichtenthaler (1995) observent qu'alors que dans le vide une chaîne de liaisons hydrogène intramoléculaires, dans le sens des aiguilles d'une montre, s'équilibre avec une chaîne de liaisons hydrogène dans le sens inverse, toutes ces liaisons disparaissent dans l'eau pour laisser la place aux interactions sucre-eau.

Engelsen *et al.* (2001) et Lerbret *et al.* (2005) ont associé la dynamique moléculaire avec des techniques expérimentales de RMN ou avec des mesures de spectrométrie de Raman, respectivement, afin d'étudier plus en détail les associations moléculaires des sucres dans les solutions aqueuses.

En dépit de l'intérêt porté à la modélisation moléculaire et des nombreuses études menées pour décrire les interactions eau-sucre, il reste difficile de quantifier le nombre de molécules d'eau qui hydratent les molécules de sucre ou de polyols étant donné que ce dernier varie beaucoup avec la méthode de mesure employée. En effet, d'un point de vue thermodynamique, les nombres d'hydratation sont définis par rapport à un équilibre entre formes hydratées et formes non hydratées et permettent de rendre compte des propriétés globales de la solution, tandis que les méthodes par perturbation donnent des nombres qui dépendent de l'échelle de temps de la perturbation. Cette divergence entre les méthodes théoriques et expérimentales entraîne ainsi une grande variation des valeurs des nombres d'hydratation des sucres ($n \text{ mole H}_2\text{O} / \text{mole sucre}$), comme le montre le tableau IV.1. Cette disparité serait d'autant plus grande si tous les nombres d'hydratation publiés pour le saccharose (allant de 1,8 (RMN) à 21 (NIR)) étaient inclus (Starzak *et al.*, 2000).

En raison de la difficulté rencontrée dans le choix, à priori, d'un nombre d'hydratation par sucre ou par polyol, nous avons choisi de procéder à l'identification de ce nombre, ainsi que de la constante d'équilibre d'hydratation.

Tableau IV.1. Nombres d'hydratation proposés dans la littérature pour différents sucres et polyols, groupés selon les méthodes expérimentales ou numériques utilisées.

	Mesure de viscosité	Relaxation diélectrique et magnétique	Mesures acoustiques et ultrasonores	Simulation moléculaire
Fructose	3,01 ^(e,*) 3,26 ^(e,*)	16,5 ^(k)	8,8 ^(c)	
Glucose	3,01 ^(g,*) 3,16 ^(e,*) 3,26 ^(f,*)	3,7 ^(b) 5–6 ^(a) 18,6 ^(k)	8,4 ^(c)	
Maltose	11,7 ^(h)	5 ^(b) 5,9 ^(m) 27,2 ^(k)	14,2 ^(h) 14,5 ^(c)	
Tréhalose	12,1 ^(h)	6,6 ^(m)	15,2 ^(h) 15,3 ^(c)	7,8-27,5 ^(j) 8 ^(j)
Saccharose	5,3 ^(d) 11,2 ^(h) 6,14 ^(e, n)	25,2 ^(k)	13,8 ^(h) 13,9 ^(c)	11,7 ⁽ⁱ⁾ 7,8-27,5 ^(j) 6,8 ^(j)
Erythritol		10,8 ^(k)		
Glycérol		9,9 ^(k)		
Lactitol	7,16 ^(e,*) 6,98 ^(f,*)			
Maltitol	6,89 ^(f)			
Mannitol		16,2 ^(k)		
Sorbitol	3,47 ^(e,*) 3,31 ^(f,*)	16,9 ^(k)		
Xylitol	2,11 ^(e,*) 2,43 ^(f,*)	12,1 ^(k)		
Ethylène glycol		6,4 ^(k)		
PEG 200	9,9 ^(l)		7,7 ^(l)	
PEG 400	24 ^(l)		21 ^(l)	
PEG 600	38 ^(l)		31,2 ^(l)	
PEG 1000	78,9 ^(l)		49,1 ^(l)	
PEG 2000	228 ^(l)		101 ^(l)	

^(a) Franks *et al.* (1973) ; ^(b) Suggett (1976) ; ^(c) Galema et Høiland (1991) ; ^(d) Mathlouthi et Reiser (1995) ; ^(e) Mathlouthi *et al.* (1996) ; ^(f) Hutteau et Mathlouthi (1998) ; ^(g) Mathlouthi et Hutteau (1999) ; ^(h) Branca *et al.* (2001) ; ⁽ⁱ⁾ Ekdawi-Sever *et al.* (2001) ; ^(j) Engelsen *et al.* (2001) ; ^(k) Uedaira et Uedaira (2001) ; ^(l) Branca *et al.* (2002) ; ^(m) Matsuoka *et al.* (2002).

* Estimations à partir de la relation de Herskovits et Kelly (1973): $n = (1000 \cdot B/v - M_2 \nabla_2)/18$ où B représente le coefficient de viscosité du soluté, v est la viscosité cinématique et $M_2 \nabla_2$ le volume molaire partiel du soluté.

II. APPLICATION DU MODELE AUX SUCRES ET AUX POLYOLS

L'application du modèle développé dans la représentation des propriétés d'équilibres de solutions aqueuses diluées ou concentrées, en monosaccharides ou en disaccharides, a fait l'objet d'une publication parue dans le journal Food Chemistry (Ben Gaïda *et al.*, 2006).

Rappelons que le modèle considère la présence de trois espèces distinctes dans la solution : le soluté libre, le soluté hydraté et l'eau. La méthode de contribution de groupes UNIFAC, faisant partie du modèle, prend en compte les interactions de courte portée entre les molécules d'eau et les groupes fonctionnels des sucres ou des polyols, libres et hydratés. Cette partie physique fait intervenir les paramètres d'interaction a_{ij} en fonction de la température, et les paramètres de volume R_k et de surface Q_k , tous publiés dans les tables de Larsen *et al.* (1987). Ces coefficients n'ont pas été modifiés au cours de cette étude. Les paramètres de structure R_k et Q_k des groupes fonctionnels des espèces hydratées, sont uniquement modifiés par la présence des n molécules d'eau (d'après les relations III.60 et III.61).

Dans les tableaux IV.2 et IV.3, nous avons reporté les décompositions structurales de quelques sucres et polyols en groupes fonctionnels, ainsi que les paramètres de structure et d'interaction entre ces différents groupements, d'après les tableaux donnés par Larsen *et al.* (1987). Les seuls coefficients à estimer sont donc les paramètres du modèle chimique d'hydratation, à savoir le nombre d'hydratation n et la constante d'équilibre d'hydratation K .

Deux étapes importantes sont nécessaires avant la validation du modèle. L'étape d'identification consiste à estimer n et K à partir de données expérimentales d'activité (activité de l'eau et coefficient d'activité du soluté). Cette étape ne peut pas être réalisée sans passer par une étape préalable de collecte de données expérimentales, qui consiste à effectuer une recherche bibliographique sur l'ensemble des propriétés thermodynamiques relatives aux solutions aqueuses de sucres et de polyols (activité de l'eau, coefficient osmotique, température de fusion, température d'ébullition, solubilité, etc.). Il est bien entendu possible de réconcilier ces propriétés via des équations thermodynamiques simples.

Tableau IV.2. Décomposition structurale des sucres et des polyols, et paramètres de structure de leurs groupes fonctionnels (Larsen *et al.*, 1987)

Groupes	Xylose	Fructose	Glucose/ Galactose/ Mannose	Saccharose	Tréhalose	Erythritol	Ethylène glycol	Glycérol	Mannitol/ Sorbitol	R _k	Q _k
Formule brute	C ₅ H ₁₀ O ₅	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₄ H ₁₀ O ₄	C ₂ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃	C ₆ H ₁₄ O ₆		
CH ₂	0	2	1	3	2	2	2	2	2	0,6744	0,5400
CH	4	2	4	5	7	2	0	1	4	0,4469	0,2280
C	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0,2195	0,0000
OH	4	5	5	8	8	4	2	3	6	1,0000	1,2000
CH ₂ O	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,9183	0,7800
CH-O	0	1	1	3	3	0	0	0	0	0,6908	0,6500

Tableau IV.3. Paramètres d'interaction entre les groupes fonctionnels composants les sucres et les polyols à 298,15K (Larsen *et al.*, 1987)

a _{ij} (K)	CH ₂ , CH, C	OH	CH ₂ O, CH-O	H ₂ O
CH ₂ , CH, C	0	972,8	230,5	1857,0
OH	637,5	0	227,0	155,6
CH ₂ O, CH-O	369,9	137,1	0	183,1
H ₂ O	410,7	-47,15	19,54	0

II.1. IDENTIFICATION DES PARAMETRES ET BASE DE DONNEES EXPERIMENTALES

Les paramètres n et K ont été estimés, à la fois, à partir de données expérimentales d'activité de l'eau a_w et de valeurs de coefficients d'activité des solutés γ_s , pour des mélanges binaires eau-monosaccharide, eau-disaccharide et eau-polyol, dans les conditions standard (25°C, 1atm). Les valeurs des coefficients d'activité sont obtenues par réconciliation des données expérimentales d'activité de l'eau fournies par la littérature, en appliquant la relation de Gibbs-Duhem (annexe 5).

Dans le cas des solutions ioniques, les coefficients d'activité sont définis dans l'échelle des molalités, selon la convention dissymétrique. Par contre, pour les solutions non ioniques, ils sont définis dans l'échelle des fractions molaires, selon la convention symétrique, hypothétique ou non.

L'estimation de n et K a été obtenue en minimisant la fonction quadratique F par la méthode de Gauss Newton :

$$F = \sum_N \left[\left(\frac{a_w^{\text{exp}} - a_w^{\text{calc}}}{a_w^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_s^{\text{exp}} - \gamma_s^{\text{calc}}}{\gamma_s^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (\text{IV.2})$$

exp et calc représentent respectivement les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle, N est le nombre de données utilisées pour l'identification.

La variance du manque d'ajustement du modèle est donnée par :

$$\text{MSE} = \frac{1}{N-p} F \quad (\text{IV.3})$$

p est le nombre de coefficients identifiés.

Compte tenu des relations IV.2 et IV.3, F et MSE sont en fait des nombres adimensionnels, c'est-à-dire des rapports de variances. Ceci revient à considérer que la précision relative des points expérimentaux qui sont utilisés pour les variables a_w et γ_s est identique.

Les variances sur les paramètres identifiés n et K sont obtenues à partir des valeurs de la matrice des variances-covariances au minimum de la fonction F .

Soit P, la matrice des dérivées premières du modèle par rapport aux paramètres pour toutes les compositions envisagées (k compositions) :

$$P = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{C_1} & \dots & \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{C_k} \\ \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)_{C_1} & \dots & \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)_{C_k} \end{bmatrix} \quad (IV.4)$$

La matrice des variances-covariances sur n et K est donnée par :

$$\text{cov ar}(n, K) = (P P^t)^{-1} \text{MSE} \quad (IV.5)$$

Les éléments diagonaux sont les variances sur n et K calculées avec k-2 degrés de liberté. Les éléments non diagonaux caractérisent le couplage entre n et K lors de l'identification.

A partir des variances sur les paramètres, on peut estimer un intervalle de confiance à 95% tel que :

$$\Delta(n \text{ ou } K) = 2 t_{0,975} \sigma_{n \text{ ou } K} \quad (IV.6)$$

Soit :

$$n \text{ ou } K = \hat{n} \text{ ou } \hat{K} \pm t_{0,975} \sigma_{n \text{ ou } K} \quad (IV.7)$$

La valeur du test de Student $t_{0,975}$ peut presque toujours être considérée égale à 2 compte tenu du nombre de points considéré.

II.1.1. Base de données expérimentales

Les données relatives à l'activité de l'eau et aux coefficients d'activité des sucres ou des polyols, utilisées pour l'identification des paramètres n et K, ont été tirées de la base de données expérimentales (tableaux IV.4a et IV.4b). En plus de ces propriétés, nous avons complété la base par des données sur le coefficient osmotique, les températures d'ébullition et l'élévation de la température d'ébullition, les températures de congélation commençante et la solubilité des solutés dans l'eau.

Lorsque les données relatives à l'activité de l'eau ou aux coefficients d'activité des solutés manquent ou sont peu fiables, il est nécessaire de procéder à leur réconciliation, en appliquant la relation de Gibbs Duhem (relation I.79), pour les mélanges binaires dont nous connaissons la température, la pression, la composition et le coefficient d'activité d'un de ses

deux constituants. La méthodologie de réconciliation de données qui a été adoptée est expliquée dans l'annexe 5.

Il est possible de déterminer également les propriétés d'activité des constituants du mélange à l'aide des équations thermodynamiques qui les relient aux autres propriétés (coefficient osmotique, température de fusion, solubilité) ; ces expressions ont déjà été présentées au chapitre I.

II.1.2. Identification

II.1.2.1. Résultats

Les valeurs du nombre d'hydratation et de la constante d'équilibre, ainsi que les écarts-types correspondants et la variance du manque d'ajustement (MSE), pour les systèmes binaires eau-sucre et eau-polyol sont regroupées dans le tableau IV.5. Nous pouvons considérer qu'elles sont utilisables sur l'intervalle $-30^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$.

L'identification de n et K nous a permis de calculer les valeurs de l'activité de l'eau a_w et des coefficients d'activité des solutés γ_s , à partir de données expérimentales relatives à ces deux propriétés, dans les solutions aqueuses de monosaccharides, de disaccharides et de polyols, à l'exception des mélanges eau-éthylène glycol et eau-polyéthylène glycol où nous n'avons utilisé que les données expérimentales d'activité de l'eau pour l'estimation de n et K (insuffisance de données sur les coefficients d'activité des solutés). L'évolution des valeurs expérimentales et calculées de a_w et de γ_s , en fonction de la concentration, est représentée sur les figures IV.2 à IV.7, pour les solutions aqueuses de sucres et de polyols. Les figures IV.8 et IV.9, représentent l'évolution de l'activité de l'eau, expérimentale et calculée, dans les solutions aqueuses d'éthylène glycol et de polyéthylène glycol.

Tableau IV.4a. Base des données expérimentales pour différents sucres : (1^{ère} ligne), nombre de données, (2^{ème} ligne) domaine de température (°C), (3^{ème} ligne) domaine de concentration (exprimée en pourcentage massique).

	Activité de l'eau (a_w)	Température de congélation (T_f)	Température d'ébullition (T_b)	Coefficient osmotique (Φ)	Coefficient d'activité du soluté (γ_s)	Solubilité du soluté dans l'eau
Xylose	34 ⁽⁸⁾ 25 1,5-33,8	N.D.	N.D.	34 ⁽⁸⁾ 25 1,5-33,8	35 ⁽⁸⁾ 25 1,5-33,8	8 ⁽²³⁾ 22,5-75 54-78
Fructose	68 ^(12, 25) 25 5-78	75 ^(2, 10, 25) 0-(-30) 0,5-69	16 ⁽¹⁾ 100-130 8,3-98,5	12 ⁽¹²⁾ 25 21-78	N.D.	45 ^(2, 10) (-3,8)-50 44,7-86,7
Galactose	N.D.	N.D.	N.D.	18 ⁽¹³⁾ 25 1,7-38,6	18 ⁽¹³⁾ 25 1,7-38,6	8 ⁽²³⁾ 25-75 32,5-61
Glucose	87 ^{4, (11, 12, 25)} 25 0,5-70,8	42 ^(1, 10, 11) 0-(-20) 30-63	6 ^(1, 10) 100-104,8 3,47-60	45 ^(12, 13) 25 1,8-49,3	23 ⁽¹³⁾ 25 1,8-64,3	40 ^(1, 2, 5, 7, 10) (-12)-80 30,8-81,4
Lactose	N.D.	16 ⁽²⁵⁾ 20 0,5-8	N.D.	N.D.	N.D.	39 ^(1, 7, 10) 0-178,8 1-80
Mannose	N.D.	N.D.	N.D.	23 ⁽¹³⁾ 25 1,77-51,9	23 ⁽¹³⁾ 25 1,77-51,9	4 ^(15, 24) 20-35 74-79,5
Maltose	53 ⁽⁸⁾ 25 0,5-52,3	60 ^(1, 25) 0-(-5,4) 0,5-44	N.D.	13 ⁽¹²⁾ 25 5-44	53 ⁽⁸⁾ 25 3,3-49,8	23 ^(1, 7, 23) 0,6-96,5 35,8-85,1
Sucrose	157 ^(3, 9, 12, 25) 25 0,5-95	49 ^(1, 10, 11) 0-(-15) 0,17-67	42 ^(1, 10) 100,2-130 0,14-95	11 ⁽¹²⁾ 25 25,5-67,2	51 ⁽³⁾ 25 3,3-67,2	66 ^(1, 5, 7, 10, 12) (-13,9)-100 63,6-82,9
Tréhalose	12 ⁽²⁸⁾ 25 16-72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11 ^(18, 23) 10-85 42,3-81,6

N.D. : données non disponibles.

⁽¹⁾ International Critical Tables (1926) ; ⁽²⁾ Young *et al.* (1952) ; ⁽³⁾ Robinson et Stokes (1955) ; ⁽⁴⁾ Taylor et Robinson (1955) ; ⁽⁵⁾ Young (1957) ; ⁽⁷⁾ Stephen et Stephen (1963) ; ⁽⁸⁾ Uedaira et Uedaira (1969) ; ⁽⁹⁾ Lee et Jackson (1973) ; ⁽¹⁰⁾ Pancoast et Junk (1980) ; ⁽¹¹⁾ Ferro-Fontan et Chirife (1981) ; ⁽¹²⁾ Rüegg et Blanc (1981) ; ⁽¹³⁾ Myajima *et al.* (1983) ; ⁽¹⁵⁾ Gabas et Laguerie (1990) ; ⁽¹⁸⁾ Lamart *et al.* (1998) ; ⁽²³⁾ Jonsdottir *et al.* (2002) ; ⁽²⁴⁾ Gray *et al.* (2003) ; ⁽²⁵⁾ Lide (2003) ; ⁽²⁸⁾ Sato *et al.* (2004).

Tableau IV.4b. Base des données expérimentales pour différents polyols : (1^{ère} ligne), nombre de données, (2^{ème} ligne) domaine de température (°C), (3^{ème} ligne) domaine de concentration (exprimée en pourcentage massique).

	Activité de l'eau (a_w)	Température de congélation (T_f)	Température d'ébullition (T_b)	Coefficient osmotique (Φ)	Coefficient d'activité du soluté (γ_s)	Solubilité du soluté dans l'eau
Erythritol	8 ⁽²¹⁾ 25-30 4,8-37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15 ^(7, 27) 20-75 33-90
Glycérol	45 ^(11, 21, 25) 20-35 0,5-99,1	25 ^(11, 25) 0-(-23) 0,5-50	3 ⁽¹¹⁾ 103,5-105,1 36-45	N.D.	N.D.	N.D.
Lactitol	7 ⁽¹⁷⁾ 25 10-62	4 ⁽¹⁷⁾ 0-(-8,2) 12-52	6 ⁽¹⁷⁾ 102,5-137 30-95	N.D.	N.D.	8 ⁽¹⁷⁾ 20-80 51-84
Mannitol	36 ^(21, 25) 20-35 0,5-17	25 ⁽²⁵⁾ 0-(-1,83) 0,5-15	N.D.	N.D.	N.D.	4 ⁽²⁷⁾ 20-80 15-50
Sorbitol	91 ^(6, 21) 20-35 4,9-70	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10 ^(16, 26) 0-80 60-95
Xylitol	63 ^(19, 22) 10-35 5-65	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4 ⁽²⁷⁾ 20-80 61-93
Ethylène glycol	37 ⁽²⁵⁾ 20-25 0,5-60	30 ^(11, 25) 0-(-51,2) 0,5-60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PEG 200	37 ^(14, 20, 25) 20-25 0,5-97	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : données non disponibles.

⁽⁶⁾ Bower et Robinson (1963) ; ⁽⁷⁾ Stephen et Stephen (1963) ; ⁽⁹⁾ Lee et Jackson (1973) ; ⁽¹¹⁾ Ferro-Fontan et Chirife (1981) ; ⁽¹⁴⁾ Herskowitz et Gottlib (1985) ; ⁽¹⁶⁾ Billaux *et al.* (1991) ; ⁽¹⁷⁾ LACTITOL (1995) ; ⁽¹⁹⁾ Uraji *et al.* (1997) ; ⁽²⁰⁾ Ninni *et al.* (1999) ; ⁽²¹⁾ Ninni *et al.* (2000) ; ⁽²²⁾ Cosmesana *et al.* (2001) ; ⁽²⁵⁾ Lide (2003) ; ⁽²⁶⁾ Rudan-Tasic et Klofutar (2003) ; ⁽²⁷⁾ Ohmori *et al.* (2004).

La concentration du soluté est exprimée en fraction massique (g de soluté/100g de solution) ; elle est donnée sur un domaine relativement large, et dépasse pour quelques composés, tels que le glucose et le saccharose, la limite de la solubilité. Pour les autres composés, ce domaine atteint une fraction massique de 60% environ, à part pour le galactose, l'erythritol et le mannitol pour lesquelles il n'y a pas de données expérimentales disponibles.

Notons que les domaines de composition des solutions aqueuses étudiées, correspondent aux domaines de composition des mélanges rencontrés en industries alimentaires (milieux de fermentation, aliments déshydratés, etc.).

Tableau IV.5. Nombre d'hydratation (n), constante d'équilibre (K) et erreur quadratique moyenne (MSE) sur l'identification, pour différents sucres et polyols.

		n	K	MSE
Monosaccharides	Xylose	1,33 ±0,22	0,52 ±0,30	1,10.10 ⁻⁵
	Fructose	3,39 ±0,02	1,74 ±0,05	3,59.10 ⁻⁵
	Glucose	1,93 ±0,03	1,65 ±0,05	1,26.10 ⁻⁵
	Galactose	1,81 ±0,35	1,14 ±0,64	9,87.10 ⁻⁵
Disaccharides	Maltose	4,48±0,02	0,88 ±0,02	3,45.10 ⁻⁵
	Saccharose	3,13 ±0,02	5,03 ±0,03	3,05.10 ⁻³
	Tréhalose	5,80 ±0,02	3,09 ±0,03	1,08.10 ⁻³
Polyols	Erythritol	3,02 ±0,06	1,43 ±0,10	1,553.10 ⁻⁴
	Ethylène glycol	2,29 ±0,01	3,68 ±0,03	1,771.10 ⁻⁵
	Glycérol	2,02 ±0,02	2,46 ±0,06	1,312.10 ⁻⁴
	Lactitol	7,97 ±0,15	9,84 ±0,15	4,192.10 ⁻⁵
	Mannitol	4,96 ±0,01	2,61 ±0,02	4,158.10 ⁻⁴
	Sorbitol	1,93 ±0,01	3,88 ±0,03	9,631.10 ⁻⁶
	Xylitol	1,83 ±0,01	2,93 ±0,02	4,990.10 ⁻⁷
	Ethylène glycol	2,09 ± 0,01	4,11 ±0,02	5,20.10 ⁻⁷
	Polyéthylène glycol (PEG 200)	2,39 ± 0,12	18,81 ± 3,65	2,42.10 ⁻³

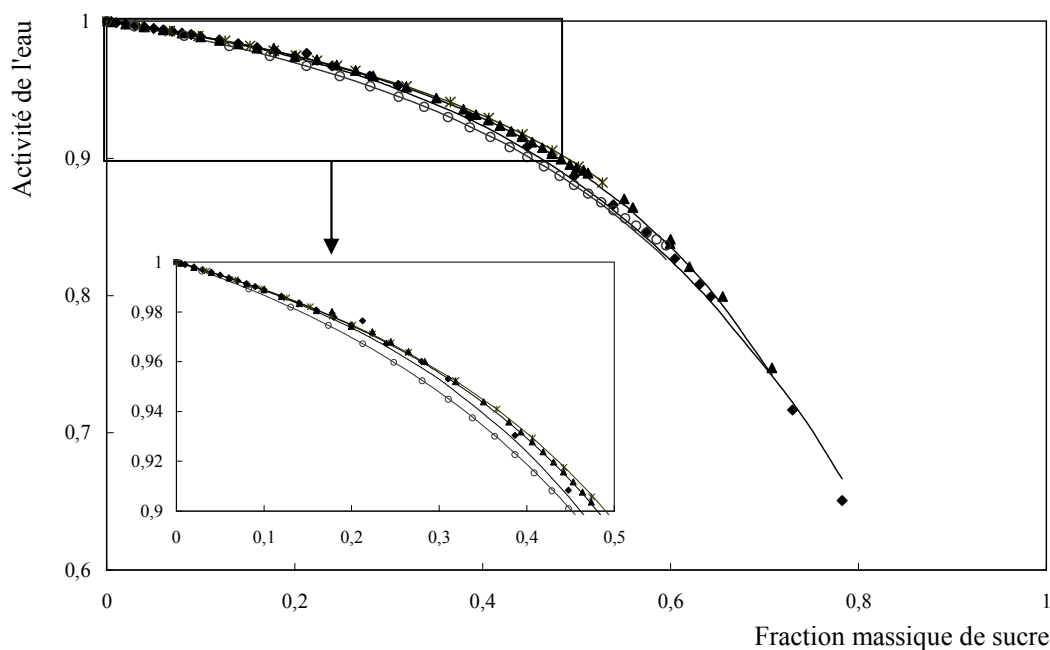


Figure IV.2. Activités de l'eau dans des mélanges eau-monosaccharide à 298,15K: ♦, D-fructose (Rüegg et Blanc, 1981 ; Lide, 2003); *, galactose (valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem) ; ▲, D-glucose (Taylor et Rowlinson, 1955 ; Ferro Fontan et Chirife, 1981 ; Rüegg et Blanc, 1981 ; Lide, 2003); ○, xylose (Uedaira et Uedaira, 1969); — modèle.

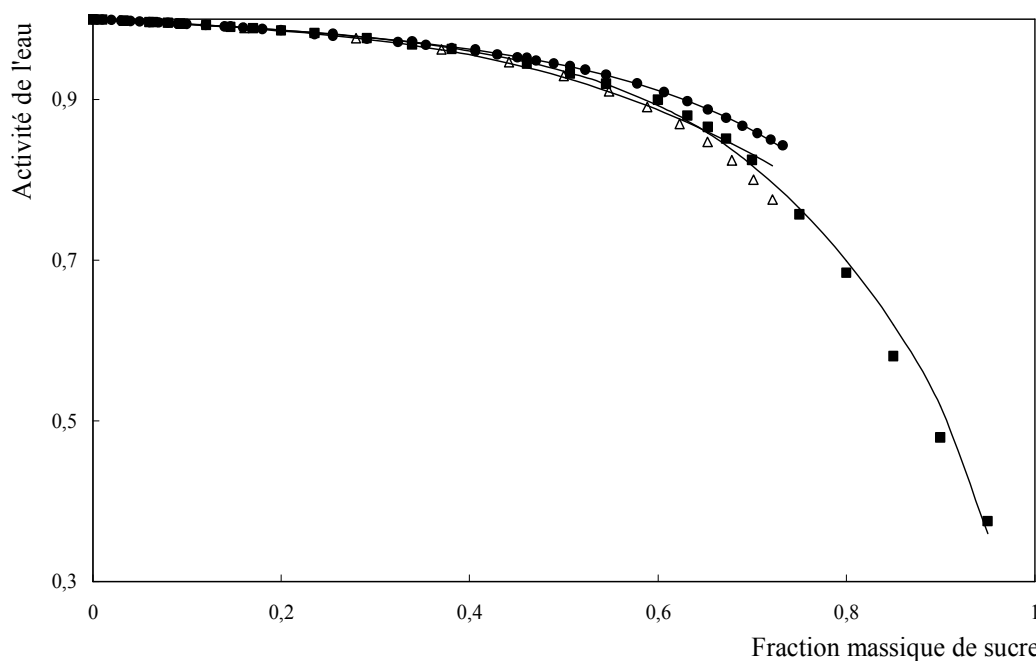


Figure IV.3. Activités de l'eau dans des mélanges eau-disaccharide à 298,15K : ●, maltose (Uedaira et Uedaira, 1969); ■, saccharose (Robinson et Stokes, 1955 ; Lee et Jackson, 1973 ; Rüegg et Blanc, 1981 ; Lide, 2003); △, tréhalose (Sato *et al.*, 2004); — modèle.

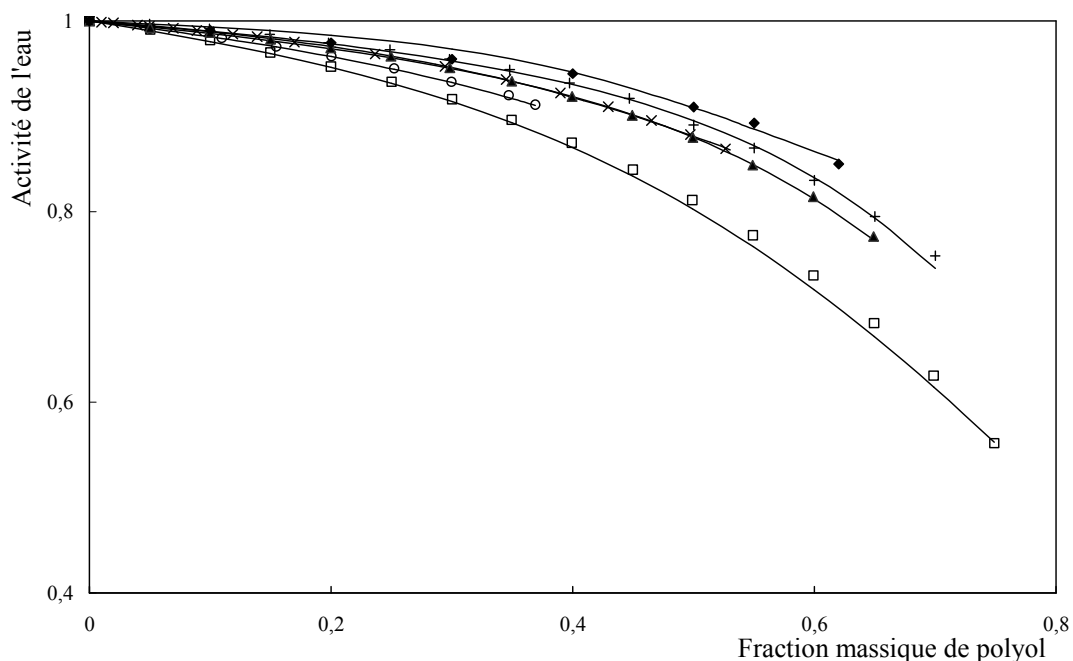


Figure IV.4. Activités de l'eau dans des mélanges eau-polyol à 298,15K : $\circ$, érythritol (Ninni *et al.*, 2000); $\square$, glycérol (Ferro Fontain et Chirife, 1981; Ninni *et al.*, 2000 ; Lide, 2003); +, sorbitol (Bower et Robinson, 1963 ; Ninni *et al.*, 2000) ; $\blacktriangle$, xylitol (Uraji *et al.*, 1997 ; Cosmesana *et al.*, 2001) ; $\times$, mannitol (Ninni *et al.*, 2000 ; Lide, 2003) ; $\blacklozenge$ lactitol (LACTITOL, 1995) ; — modèle.

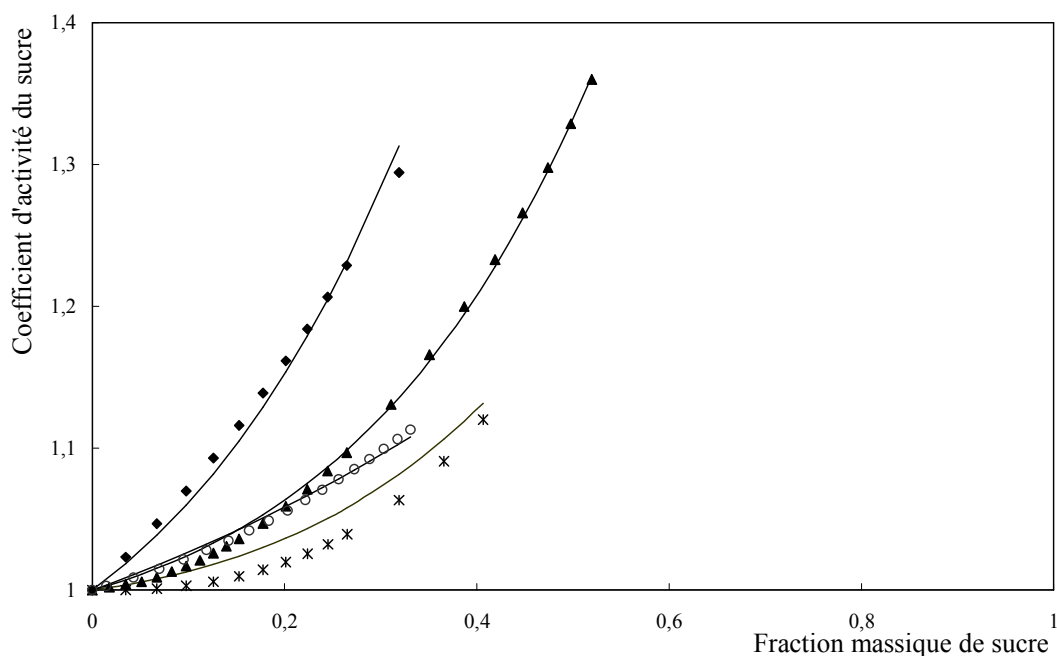


Figure IV.5. Coefficients d'activité des sucres dans des mélanges eau-monosaccharide à 298,15K: $\blacklozenge$, D-fructose (valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem); *, galactose (Miyajima *et al.*, 1983); $\blacktriangle$, D-glucose (Miyajima *et al.*, 1983); $\circ$, xylose (Uedaira et Uedaira, 1969) ; — modèle.

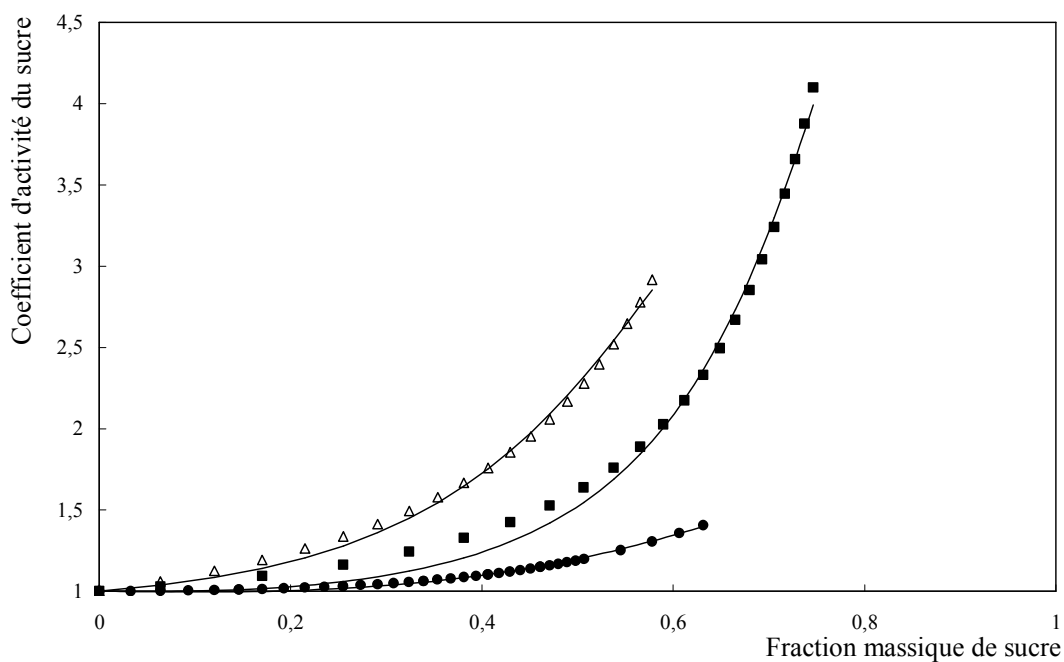


Figure IV.6. Coefficients d'activité des sucres dans des mélanges eau-disaccharide à 298,15K : ●, maltose (Uedaira et Uedaira, 1969); ■, saccharose (Robinson et Stokes, 1955; valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem); △, tréhalose (valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem) ; — modèle.

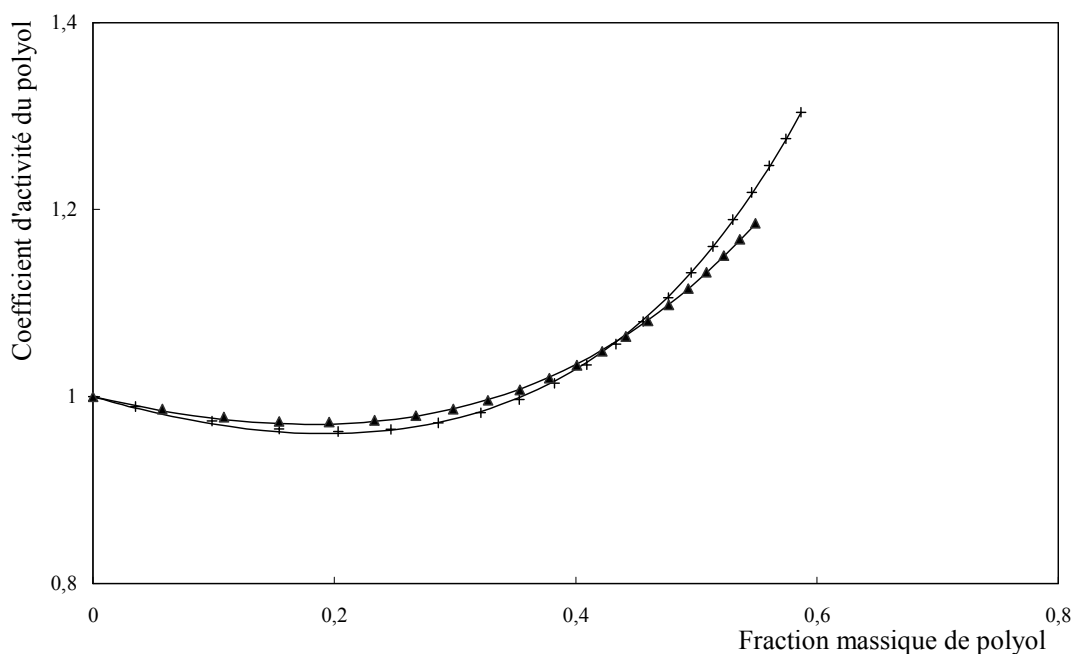


Figure IV.7. Coefficients d'activité de polyols dans des mélanges eau-polyol à 298,15K : +, sorbitol (valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem) ; ▲, xylitol (valeurs obtenues à partir de la relation de Gibbs-Duhem) ; — modèle.

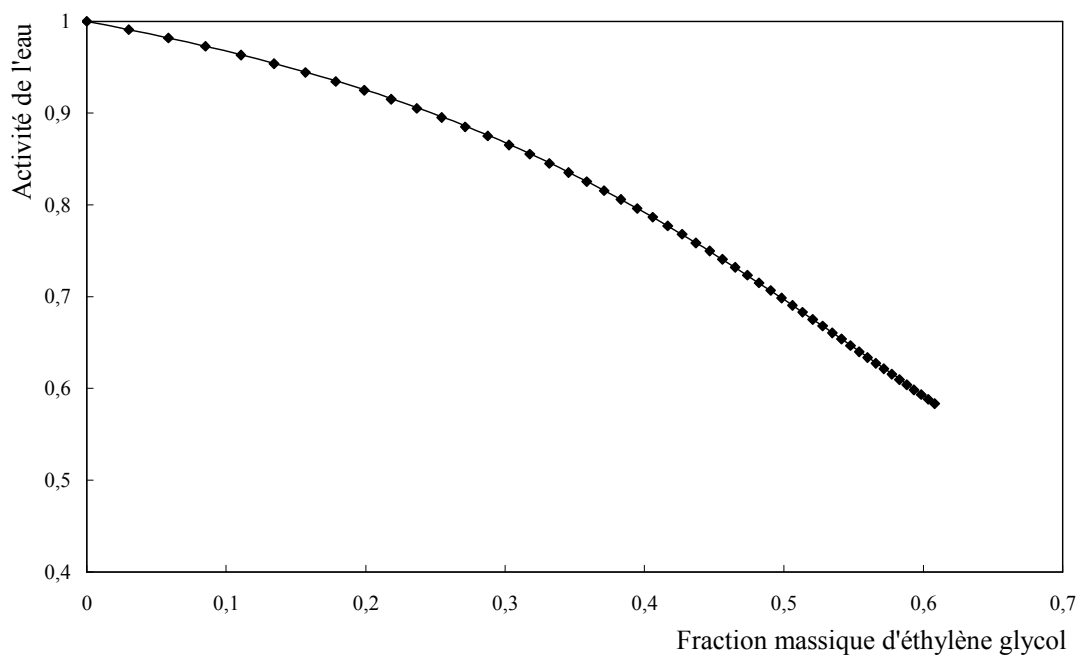


Figure IV.8. Activité de l'eau dans un mélange binaire eau-éthylène glycol à 298,15K : ♦, éthylène glycol (Lide, 2003) ; — modèle.

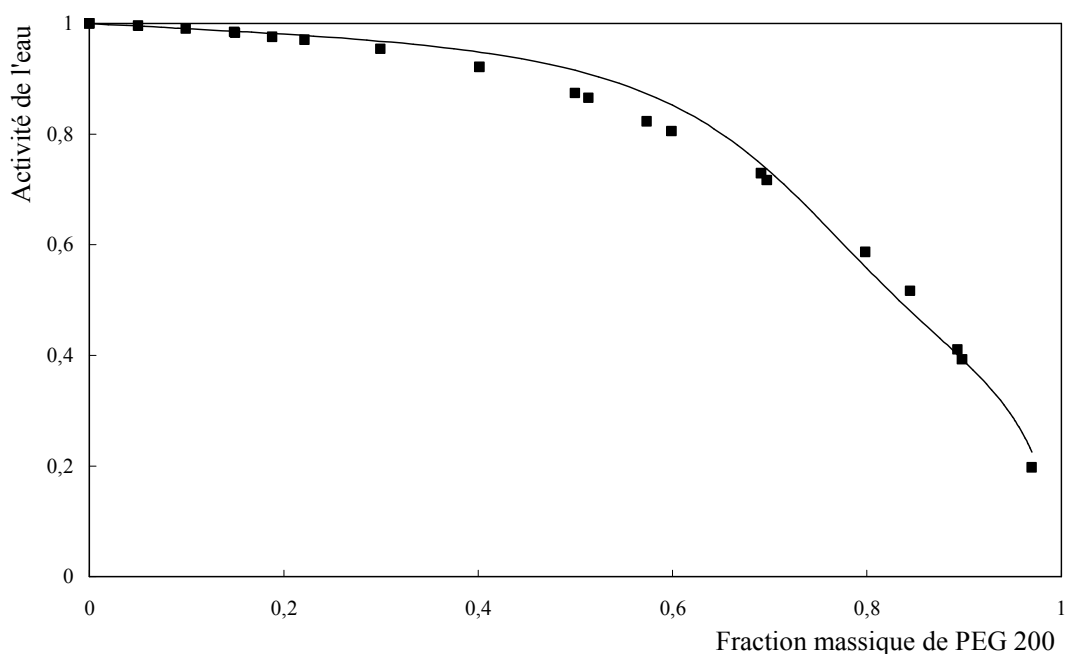


Figure IV.9. Activité de l'eau dans un mélange binaire eau-PEG 200 à 298,15K : ■, PEG 200 (Herskowitz et Gottlieb, 1985 ; Ninni *et al.*, 1999) ; — modèle.

II.1.2.2. Discussion

II.1.2.2.1. Les nombres d'hydratation

Les nombres d'hydratation qui ont été identifiés pour tous les sucres et polyols figurant dans le tableau IV.5 sont définis comme étant les nombres moyens de molécules d'eau liées aux groupes hydroxyles OH du soluté (sucre, polyol), par des liaisons hydrogène.

Comme l'indique la littérature (tableau IV.1), les nombres d'hydratation sont plus importants chez les disaccharides, en particulier le maltose et le tréhalose, que chez les monosaccharides, tel que le xylose. Ceci confirme le fait que ces nombres augmentent avec le nombre de groupes OH qui constituent les molécules (8 OH pour le tréhalose et le maltose et 4 OH pour le xylose). De plus, parmi les trois disaccharides maltose, saccharose et tréhalose, c'est le tréhalose qui s'hydrate le plus ($n = 5,8$), suivi du maltose ($n = 4,5$) et enfin du saccharose ($n = 3,1$), ces résultats sont en adéquation avec la littérature (Branca *et al.*, 2001), La faible hydratation du saccharose est en accord avec la littérature (Lerbret *et al.*, 2005) qui décrit ce phénomène comme étant lié au grand nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires du saccharose, par rapport au tréhalose et au maltose, ce qui réduit la disponibilité des liaisons avec les molécules d'eau.

Les nombres d'hydratation identifiés pour les polyols augmentent, aussi, avec le nombre de groupes hydroxyles qui les constituent ($n = 7,9$ pour le lactitol avec 9 OH et $n = 2$ pour le glycérol avec 3 OH). Le tableau IV.5 montre enfin que les nombres d'hydratation identifiés pour le glucose et le galactose sont très proches. Le fait que ces deux sucres sont isomères (avec le mannose également), souligne la limite de la méthode de contribution de groupe à distinguer entre les isomères. Toutefois, le manque de données expérimentales concernant le mannose (isomère du glucose et du galactose) et le peu de données dont nous disposons pour le galactose ne nous ont pas permis d'identifier un nombre d'hydratation pour chacun de ces corps, ni d'observer une distinction entre ces isomères par la prise en compte des interactions de nature chimique.

Globalement, nous remarquons que les sucres et polyols ayant un nombre de groupes OH inférieur à 6 ont des nombres d'hydratation autour de 2, à l'exception du

fructose qui présente un nombre de 3,4 et de l'erythritol et du mannitol pour lesquels nous ne disposons pas de données expérimentales fiables pour l'identification. Les molécules ayant un nombre de groupes OH plus élevé, tels que le saccharose, le maltose, le tréhalose et le lactitol, ont des nombres d'hydratation plus élevés ; ces derniers varient entre 3 et 8 environ.

Les nombres d'hydratation identifiés ont également permis de calculer le nombre d'hydratation équivalent n_{eq} , pour chaque soluté, selon l'équation III.27. Nous avons choisi de représenter son évolution en fonction de la concentration, pour une solution aqueuse de saccharose.

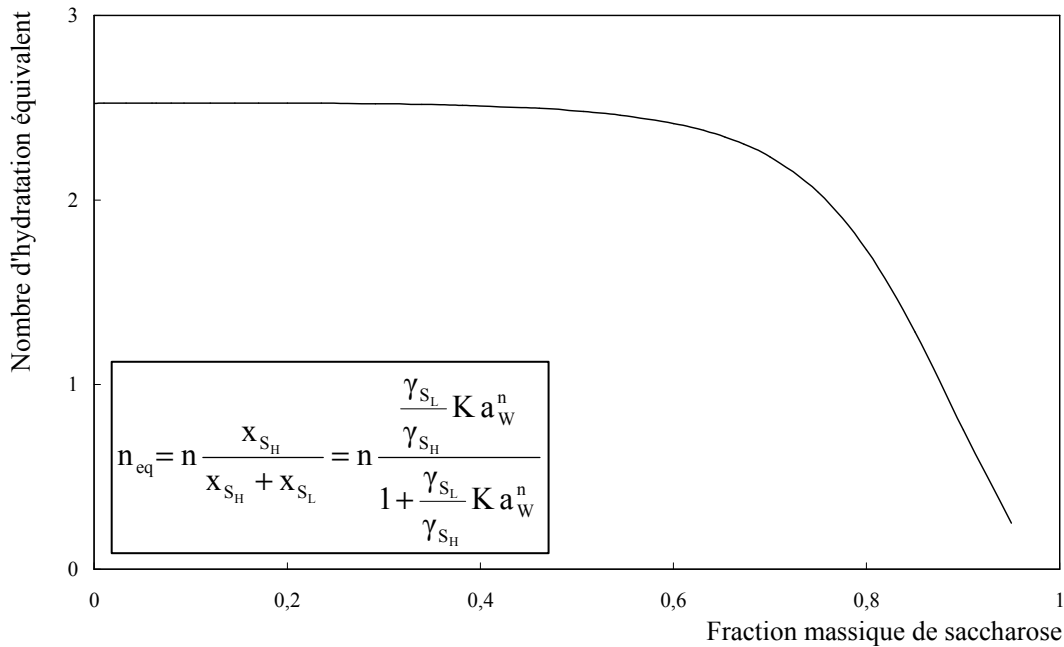


Figure IV.10. Estimation de la variation du nombre d'hydratation équivalent en fonction de la concentration dans un mélange eau-saccharose à 298,15K.

Sur la figure IV.10, nous constatons clairement que le nombre d'hydratation équivalent du saccharose décroît légèrement en dessous d'une fraction massique de 60% en saccharose environ. De même, dans le même intervalle de concentration ($0 \leq w_s \leq 60\%$), l'activité de l'eau, sur la figure IV.3, diminue légèrement et atteint 0,9 ; Cette zone correspond à une solution diluée où le soluté (saccharose) est entouré de plusieurs couches d'hydratation et où les interactions soluté-eau sont prépondérantes. Aux concentrations

plus élevées ($w_s \geq 60\%$), le nombre d'hydratation équivalent et l'activité de l'eau diminuent de façon significative, cette diminution correspond au fait que les molécules de solutés commencent à partager les molécules d'eau qui les entourent et à former des liaisons hydrogène soluté-soluté.

II.1.2.2.2. Représentation des propriétés d'équilibre

Sur les figures IV.2 à IV.7, les activités de l'eau et des coefficients d'activité des solutés représentés pour les solutions binaires eau-monosaccharide, eau-disaccharide et eau-polyol, montrent une bonne corrélation des données expérimentales, sur toute la gamme de concentration (jusqu'à 95% environ en fraction massique pour le saccharose).

Concernant les mélanges eau-éthylène glycol et eau-polyéthylène glycol (PEG), l'identification des paramètres n et K a été effectuée à partir de données expérimentales d'activité d'eau uniquement (figures IV.8 et IV.9). Nous n'avons reporté ici que les résultats obtenus pour les mélanges eau-éthylène glycol et eau-PEG 200 (polyéthylène glycol ayant une masse moléculaire de 200). Concernant la représentation de l'activité de l'eau dans les solutions aqueuses de PEG 400, PEG 600 et PEG 1000, nous avons obtenu des écarts significatifs avec les données expérimentales.

Rappelons que la formule générale des PEG est : $[\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2\text{OH}]$; toutes les molécules de PEG ont donc deux groupes OH au niveau de leurs extrémités, quel que soit leur masse moléculaire. Plus la molécule de PEG est grande, plus le rapport des groupes hydroxyles terminaux sur l'ensemble des groupes composant la molécule est petit et plus l'activité de l'eau est élevée dans le mélange (Ninni *et al.*, 1999).

Certains auteurs ont réussi à représenter correctement les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses de PEG, en particulier ceux ayant un faible poids moléculaire, mais au prix de l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels et de l'identification de nouveaux paramètres d'interactions. Ainsi, Ninni *et al.* (1999) ont réussi à estimer correctement l'activité de l'eau, en fonction de la concentration et de la température, dans des solutions aqueuses binaires et ternaires de PEG de différentes masses moléculaires, en appliquant le modèle de contribution de groupes UNIFAC. Ils ont pour cela introduit un groupe spécifique additionnel : l'oxyéthylène $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]$, réajusté

les paramètres d'interaction entre les groupes CH_2 , OH , et H_2O et identifié ceux du groupe $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. De même, Tritopoulou *et al.* (2003) traitent la solution aqueuse de PEG comme si c'était un mélange de deux nouveaux groupes (CH_2OCH_2) et (CH_2OH), constitutifs du PEG, et de molécules d'eau. Ils ne prennent donc pas en considération les interactions des groupes OH avec les autres groupes présents dans la solution. Ensuite, pour développer leur modèle, ils sont amenés à estimer de nouveaux paramètres d'interactions pour tous les groupes présents dans la solution.

Il existe également d'autres modèles qui ont été développés pour prédire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de PEG. Citons, par exemple, le modèle double-réseau (« double-lattice model ») développé par Hu *et al.* (1991) ; ce dernier tient compte des interactions spécifiques entre les molécules de PEG, alors que le modèle de Yu *et al.* (1993) combine un terme d'association croisée avec la théorie de Flory-Huggins et le modèle NRTL; il nécessite l'identification de 5 paramètres par mélange binaire pour trouver de bonnes corrélations pour les PEG dans l'eau. Toutefois, tous ces modèles ne peuvent être utilisés que pour la corrélation de données expérimentales relatives aux équilibres liquide-liquide de solutions aqueuses de PEG et ne peuvent être étendus à des mélanges contenant d'autres constituants.

Dans cette étude, nous n'avons pas tenté d'identifier plus de paramètres que n et K , ni de rajouter de nouveaux groupes fonctionnels, dans le but de maintenir le caractère prédictif du modèle. Nous avons donc préféré garder les groupes ainsi que les paramètres d'interactions proposés par Larsen *et al.* (1987).

Une fois identifiés, les paramètres n et K ont été utilisés par le modèle, avec les paramètres de structure et d'interaction du modèle UNIFAC, pour prédire les propriétés d'équilibres des solutions aqueuses, binaires ou mixtes, de sucres et de polyols.

II.2. REPRESENTATION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES DANS LES SOLUTIONS BINAIRES

Deux types d'équilibres de phases sont examinés : les équilibres liquide-vapeur (ELV) dans les mélanges binaires eau-sucre et les équilibres solide-liquide (ESL) dans les mélanges binaires eau-sucre et eau-polyol.

II.2.1. Equilibres liquide-vapeur

La description des ELV, dans les solutions aqueuses, s'effectue en reliant l'activité de l'eau a_w , ou le coefficient d'activité de l'eau γ_w à la pression du mélange par la relation I.149. Ainsi, en considérant que la phase vapeur a un comportement de gaz parfait, la température d'ébullition du mélange est obtenue par la résolution de :

$$P = P_w = \gamma_w z_w P_w^o \quad (\text{IV.8})$$

P et P_w sont respectivement la pression totale du système et la pression partielle de la vapeur d'eau. P_w^o , la tension de vapeur de l'eau, est fournie par la DIPPR Data Bank (1984).

II.2.2. Equilibres solide-liquide

Les calculs d'ESL fournissent, entre autres, la température de congélation commençante et la solubilité.

La température de congélation commençante d'un mélange sucre-eau ou polyol-eau, de composition connue, est obtenue par la résolution de l'expression I.165, qui s'écrit ainsi pour l'eau :

$$\ln a_w = \frac{\Delta h_{f,w}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,w}} - \frac{1}{T_{f,\text{mix}}} \right] - \frac{\Delta C_{p,w}}{R} \ln \left[\frac{T_{f,w}}{T_{f,\text{mix}}} \right] - \frac{\Delta C_{p,w}}{R} \left[1 - \frac{T_{f,w}}{T_{f,\text{mix}}} \right] \quad (\text{IV.9})$$

$T_{f,w}$ est la température de congélation de l'eau ($T_{f,w} = 273,15 \text{ K}$), $T_{f,\text{mix}}$ est la température de congélation commençante du mélange, $\Delta h_{f,w}$ est l'enthalpie de fusion de l'eau à $T_{f,w}$, et $\Delta C_{p,w}$ est la différence des capacités calorifiques de l'eau liquide et de la glace à $T_{f,w}$,

supposée constante dans le domaine $[T_{f,w} - T_{f,mix}]$. Les valeurs de $\Delta h_{f,w}$ et $\Delta C_{p,w}$ sont 6002 J.mole^{-1} et $38,03 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ respectivement, (Ferro Fontan et Chirife, 1981 ; Peres et Macedo, 1996).

La solubilité du soluté dans l'eau, chiffrée par z_s , est obtenue également par la résolution de l'expression I.165 :

$$\ln(\gamma_s z_s) = \ln(\gamma_{sl} x_{sl}) = -\frac{\Delta h_{m,S}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,S}} \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left[\frac{T_{m,S}}{T} - 1 \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left[\frac{T}{T_{m,S}} \right] \quad (\text{IV.10})$$

$T_{m,S}$ est la température de fusion du soluté, $\Delta h_{m,S}$ est son enthalpie de fusion à $T_{m,S}$, et ΔC_p la différence de capacité calorifique du soluté entre l'état hypothétique pur liquide et l'état solide pur à T. ΔC_p est considérée comme étant indépendante de la température entre T et $T_{m,S}$ (Catté *et al.*, 1994 ; Spiliotis et Tassios, 2000 ; Ferreira *et al.*, 2003).

L'expérience montre que quelques sucres et polyols cristallisent sous forme hydratée. Dans ce cas, la solubilité de la forme hydratée est calculée par la relation ci-dessous, adaptée de Catté *et al.* (1994) :

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_s z_s) + n_h \ln(\gamma_w z_w) = & -\left[\frac{\Delta h_{m,S}^{\text{hyd}}}{R} - \frac{\Delta C_p^{\text{hyd}}}{R} T_{m,S}^{\text{hyd}} \right] \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,S}^{\text{hyd}}} \right] + \frac{\Delta C_p^{\text{hyd}}}{R} \ln \frac{T}{T_{m,S}^{\text{hyd}}} \\ & + \ln \left[\frac{1}{1+n_h} \gamma_s (T_{m,S}^{\text{hyd}}) \right] + n \ln \left[\frac{n_h}{1+n_h} \gamma_w (T_{m,S}^{\text{hyd}}) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

n_h est le nombre de molécules d'eau dans la forme cristallisée du soluté. $\Delta h_{m,S}^{\text{hyd}}$ et ΔC_p^{hyd} sont obtenus à partir des valeurs non hydratées en tenant compte des molécules d'eau :

$$\Delta h_{m,S}^{\text{hyd}} = \Delta h_{m,S} + n \Delta h_{f,w} \text{ et } \Delta C_p^{\text{hyd}} = \Delta C_p + n \Delta C_{p,w}.$$

Pour les sucres et les polyols, les données expérimentales nécessaires à l'exploitation des relations IV.10 et IV.11 ne sont pas souvent disponibles. Il est possible, dans ce cas, d'utiliser la convention dissymétrique (échelle des fractions molaires) pour exprimer l'activité d'un soluté S en fonction de nouvelles grandeurs mesurables expérimentalement (Catté *et al.*, 1994) (relation IV.12).

$$\ln(\gamma_S^* z_S) = \left[\frac{\Delta h_{d,S}}{R} - \frac{\Delta C_{p,d}}{R} \right] \left(1 - \frac{T_{f,S}}{T} \right) - \frac{\Delta C_{p,d}}{R} \ln \left(\frac{T_{f,S}}{T} \right) - \ln \gamma_S^\infty(T_{f,S}) \quad (\text{IV.12})$$

$\Delta h_{d,S}(T_{f,S}) = h_S^\infty(T_{f,S}) - h_S^0(T_{f,S})$ est l'enthalpie de dilution du soluté S dans l'eau à la température de fusion, $\Delta C_{p,d} = C_p^\infty - C_p^0$ est la différence entre la capacité calorifique du soluté à dilution infinie dans l'eau et la capacité calorifique du soluté à l'état corps pur.

Dans cette étude nous avons choisi la convention symétrique (relations IV.10 et IV.11) pour calculer la solubilité des sucres et des polyols, étant donné la disponibilité, dans la littérature, des données relatives aux grandeurs expérimentales Δh_m , T_m et ΔC_p de quelques corps ; les valeurs manquantes ont été estimées. L'ensemble de toutes les valeurs utilisées pour le calcul des solubilités est regroupé dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Enthalpie, température de fusion et différence de chaleur spécifique pour quelques sucres et polyols.

	$\Delta h_{m,S} \text{ (J.mole}^{-1}\text{)}$	$T_{m,S} \text{ (K)}$	$\Delta C_p \text{ (J.mole}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
Xylose	31650 ⁽ⁱ⁾	423,15 ⁽ⁱ⁾	120,00 ⁽ⁱ⁾
Fructose	20500 ^(*)	377,15 ^(b)	120,00 ⁽ⁱ⁾
Fructose dihydrate	32504 ^(*)	293,87 ^(d)	158,03 ⁽ⁱ⁾
Galactose	43800 ^(h)	436,15 ^(h)	139,00 ^(h)
Glucose	30000 ^(*)	419,10 ^(b)	120,00 ⁽ⁱ⁾
Glucose monohydrate	36002 ^(*)	344,30 ^(c)	166,03 ⁽ⁱ⁾
Maltose monohydrate	38000 ^(*)	377,15 ^(h)	231,00 ^(e)
Saccharose	45000 ^(*)	458,15 ^(a)	221,60 ^(d)
Erythritol	37000 ^(*)	391,6 ^(f)	124 ^(h)
Mannitol	52800 ^(f)	433,2 ^(f)	191 ^(f)
Sorbitol	35000 ^(*)	366,5 ^(f)	171,24 ^(g)

^(a) Raemy et Schweizer (1983) ; ^(b) Lide (1992) ; ^(c) Ross (1993) ; ^(d) Catté *et al.* (1994) ; ^(e) Miller et de Pablo (2000) ; ^(f) Ninni *et al.* (2000) ; ^(g) Talja et Roos (2001) ; ^(h) Jónsdóttir *et al.* (2002) ; ⁽ⁱ⁾ Ferreira et al. (2003) ; ^(*) Valeurs estimées.

Les résultats de la prédiction des propriétés d'équilibre (équilibres solide- liquide et liquide-vapeur), dans les mélanges binaires eau-sucres et eau-polyol, obtenus par le modèle sont représentés dans les figures IV.11 à IV.20.

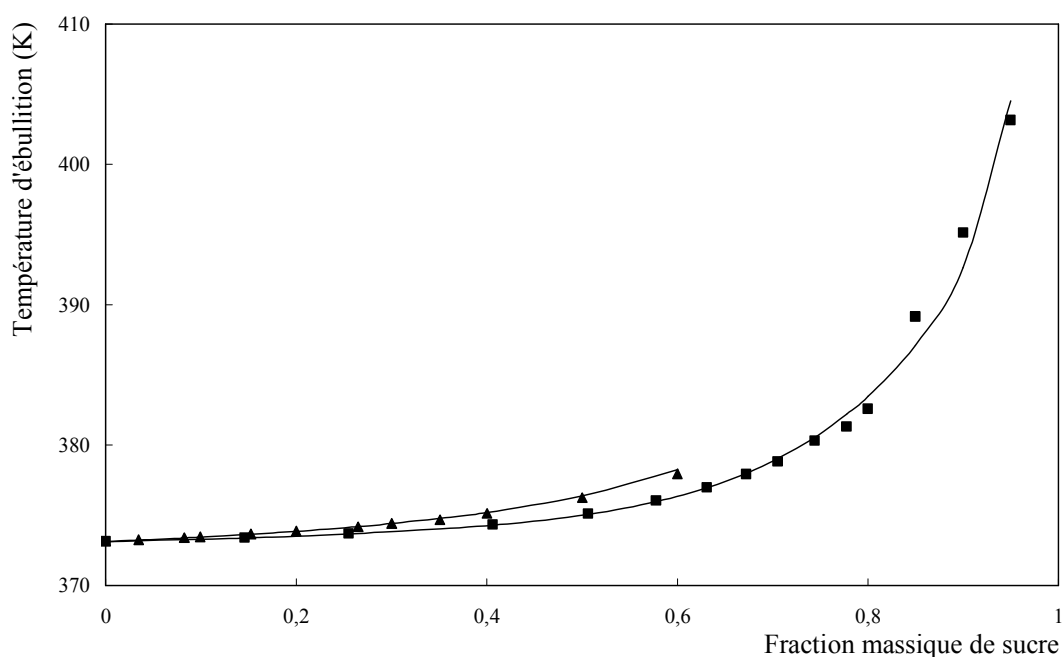


Figure IV.11. Températures d'ébullition (K) de mélanges eau-glucose et eau-saccharose : ▲, D-glucose (International Critical Tables, 1926 ; Pancoast et Junk, 1980); ■, saccharose (International Critical Tables, 1926 ; Pancoast et Junk, 1980) ; — modèle.

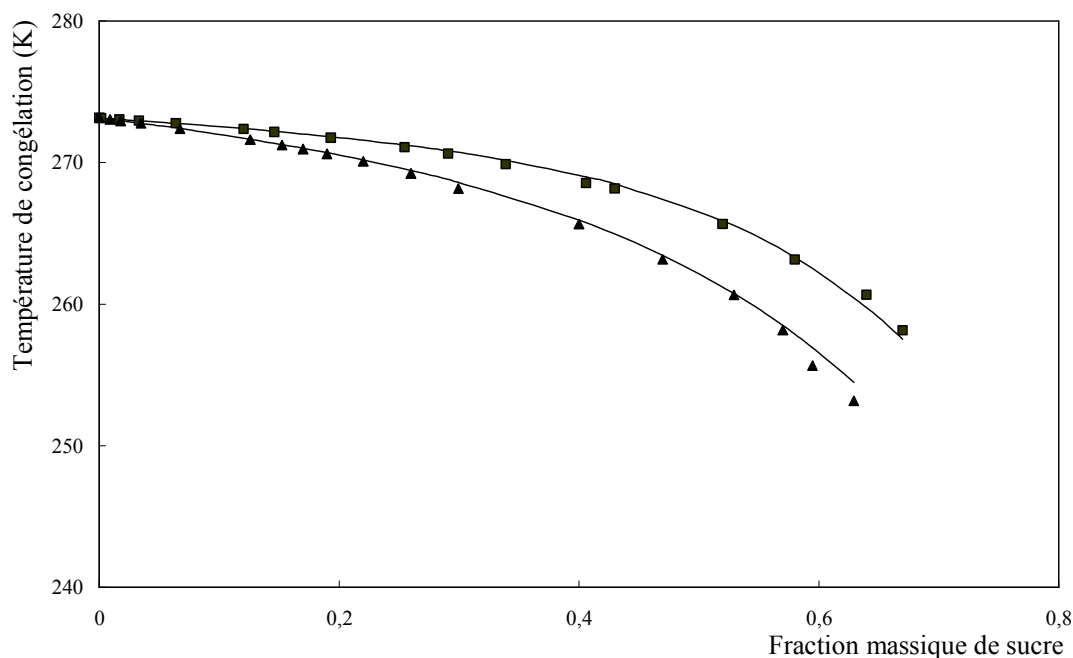


Figure IV.12. Températures de congélation (K) de mélanges eau-glucose et eau-saccharose : ▲, D-glucose (International Critical Tables, 1926 ; Pancoast et Junk, 1980; Ferro Fontan et Chirife, 1981); ■, saccharose (International Critical Tables, 1926 ; Pancoast et Junk, 1980 ; Ferro Fontan et Chirife, 1981) ; — modèle.

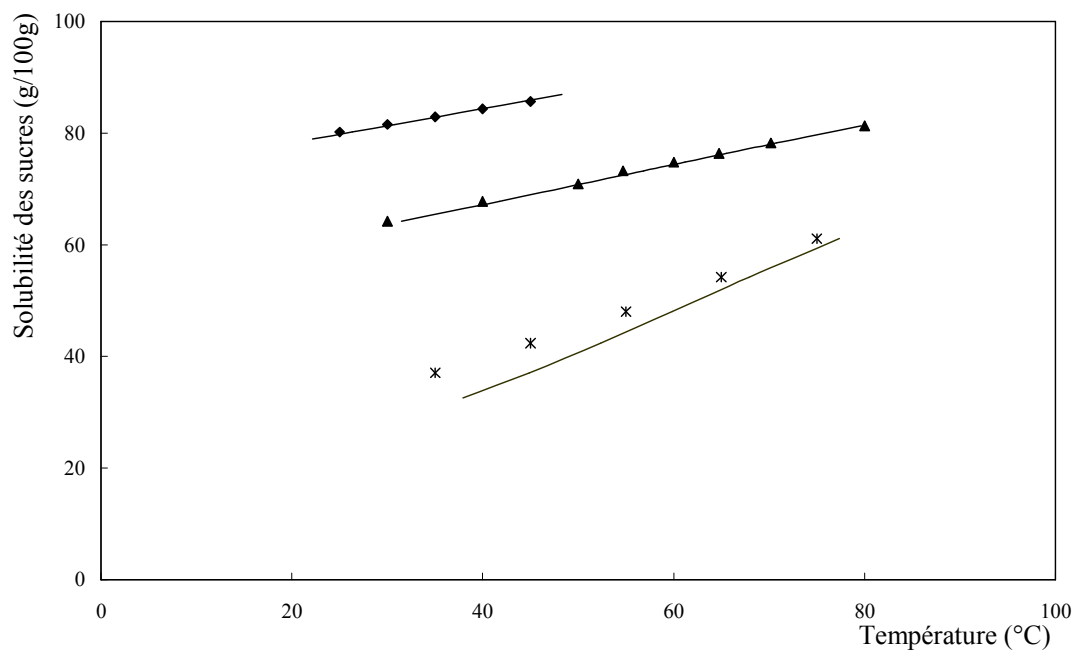


Figure IV.13. Solubilité des monosaccharides anhydres dans l'eau : ♦, D-fructose (Young *et al.*, 1952 ; Pancoast et Junk, 1980) ; ▲, D-glucose (Young, 1957 ; Stephen et Stephen, 1963 ; Pancoast et Junk, 1980) ; *, galactose (Jónsdóttir *et al.*, 2002) ; — modèle.

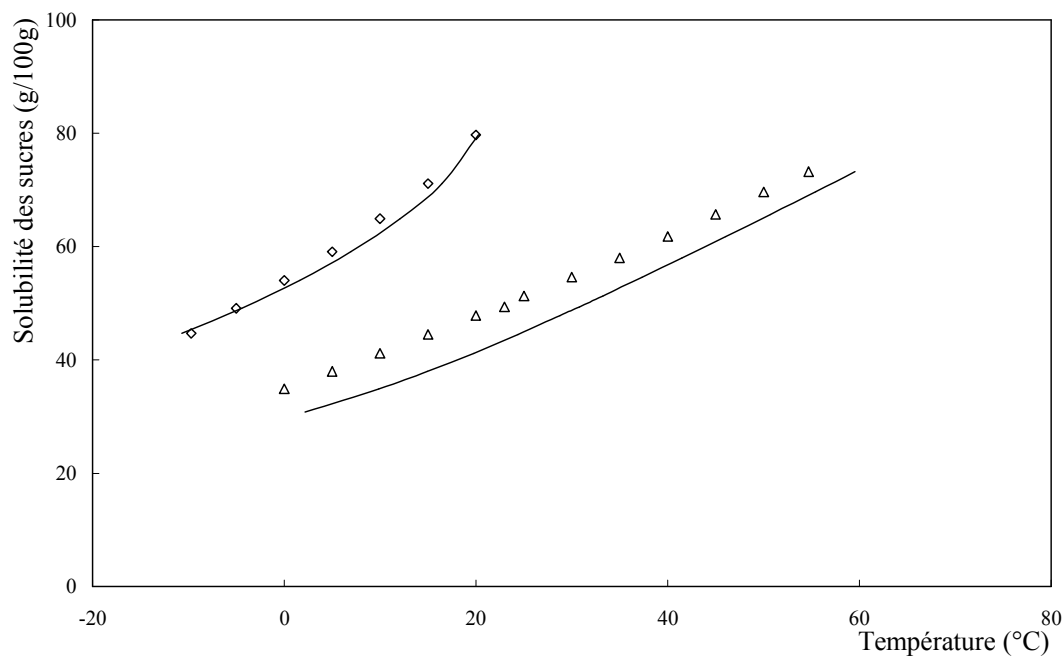


Figure IV.14. Solubilité des monosaccharides hydratés dans l'eau : ◇, fructose dihydraté (Young *et al.*, 1952) ; △, glucose monohydraté (International Critical Tables, 1926 ; Young *et al.*, 1952 ; Pancoast et Junk, 1980) ; — modèle.

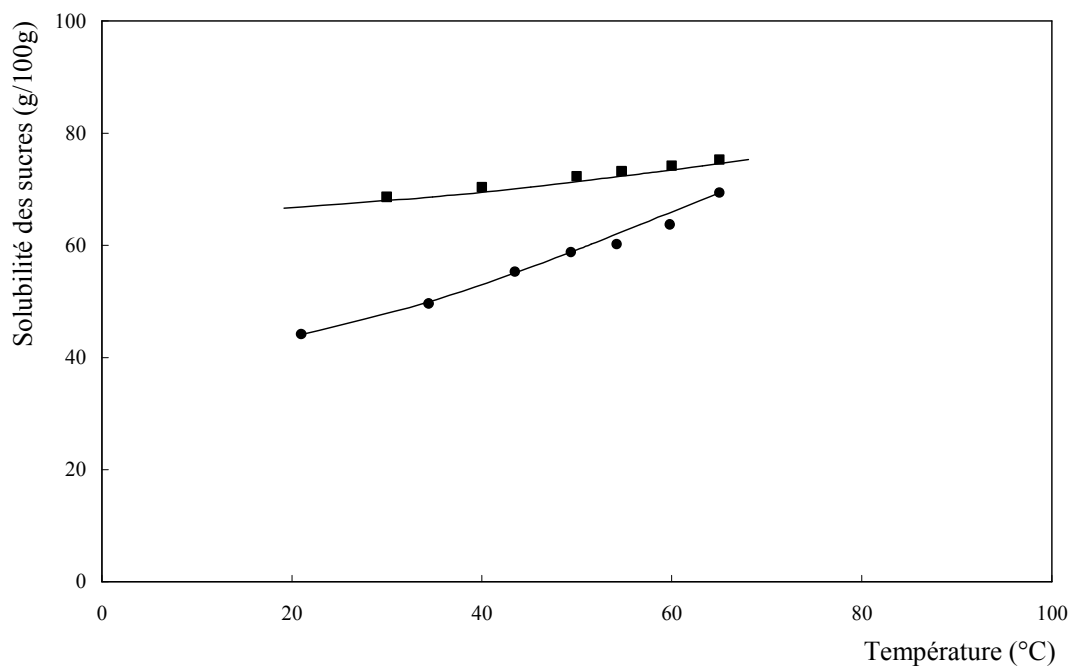


Figure IV.15. Solubilité des disaccharides dans l'eau : ■, saccharose (Young 1957 ; Pancoast et Junk, 1980) ; ○, maltose monohydraté (International Critical Tables, 1926 ; Stephen et Stephen, 1963 ; Jonsdottir *et al.*, 2002) ; — modèle.

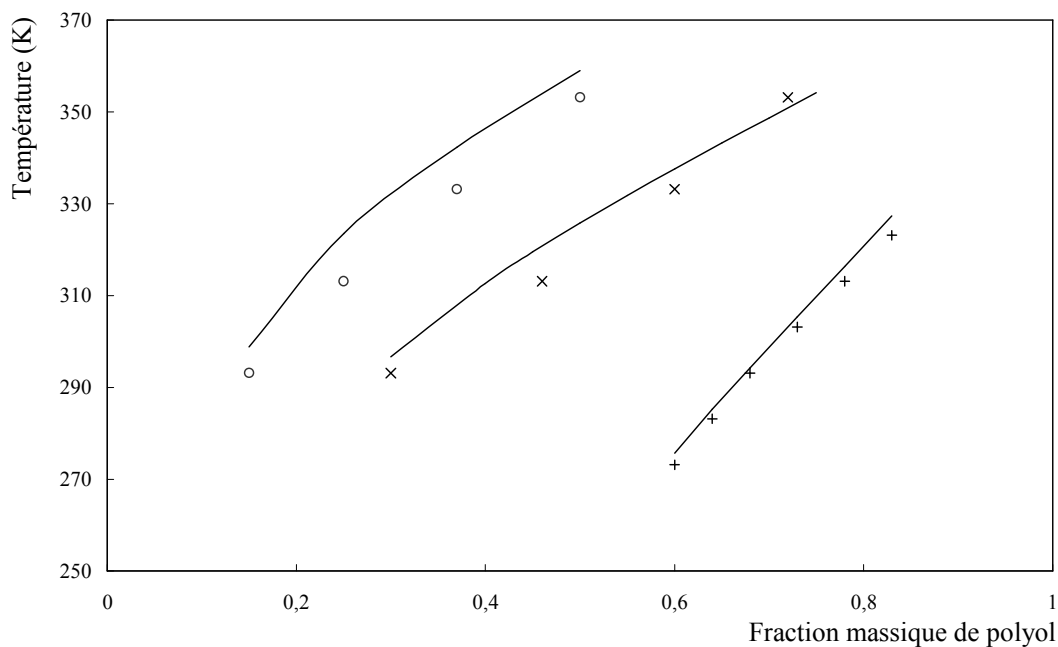


Figure IV.16. Solubilité de quelques polyols dans l'eau : +, sorbitol (Billaux *et al.*, 1991 ; Rudan-Tasic et Klofutar, 2003) ; x, erythritol (Stephen et Stephen, 1963 ; Ohmori *et al.*, 2004) ; o, mannitol (Ohmori *et al.*, 2004) ; — modèle.

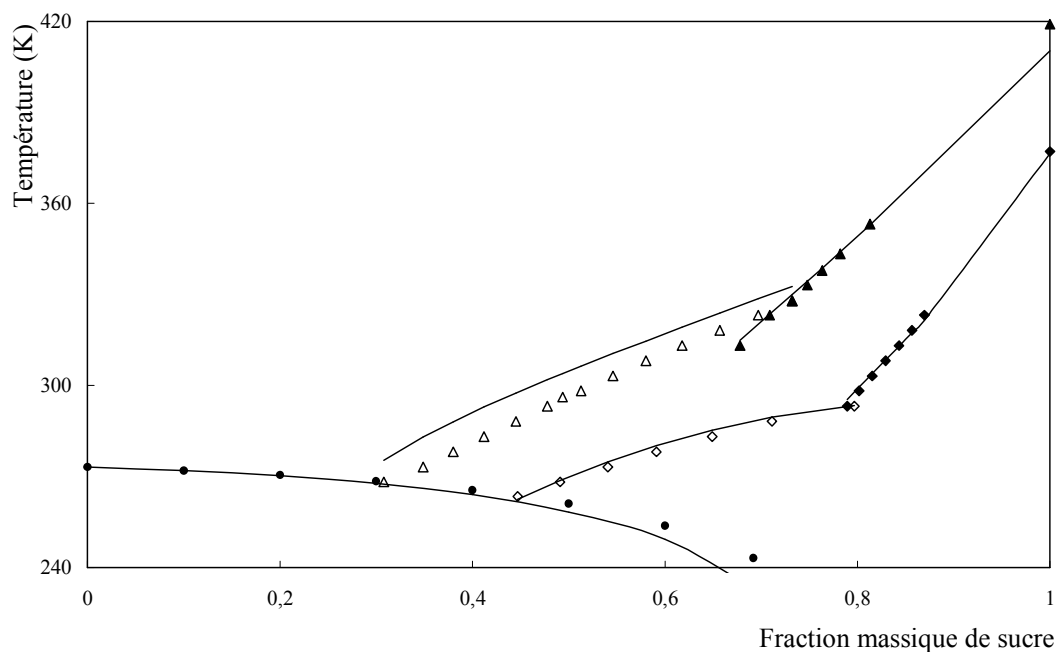


Figure IV.17. Diagrammes de phases des mélanges eau-glucose et eau-fructose : ●, glace; ▲, D-glucose (Young, 1957 ; Stephen et Stephen, 1963 ; Pancoast et Junk, 1980) ; △, glucose monohydraté (International Critical Tables, 1926 ; Young *et al.*, 1952 ; Pancoast et Junk, 1980) ; ◆, D-fructose (Young *et al.*, 1952 ; Pancoast et Junk, 1980) ; ◇, fructose dihydraté (Young *et al.*, 1952) ; — modèle.

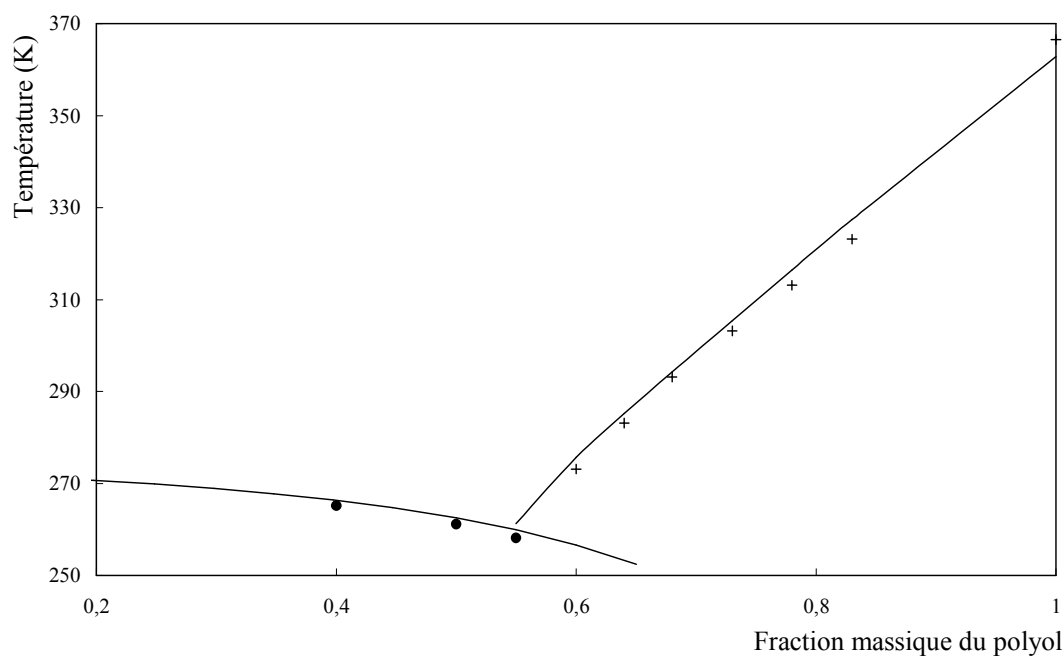


Figure IV.18. Diagramme de phase du mélange eau-sorbitol : ●, glace ; +, sorbitol (Billaux *et al.*, 1991 ; Rudan-Tasic et Klofutar, 2003) ; — modèle.

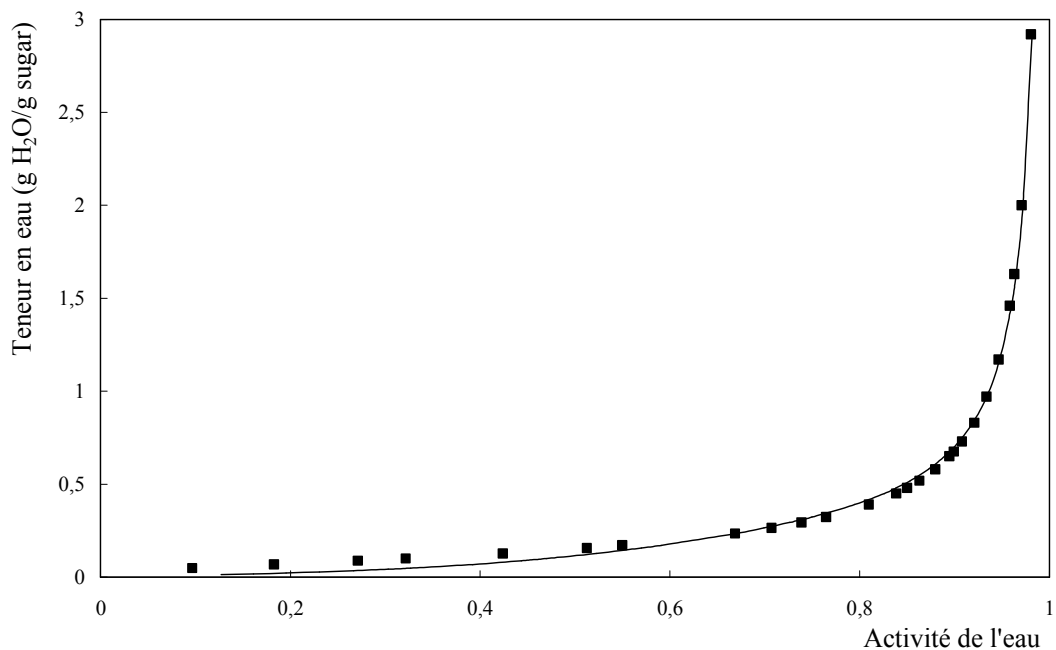


Figure IV.19. Isotherme de sorption du mélange eau-saccharose à 298,15K : ■, saccharose (Norrish, 1966; Bell et Labuza, 2000) ; — modèle.

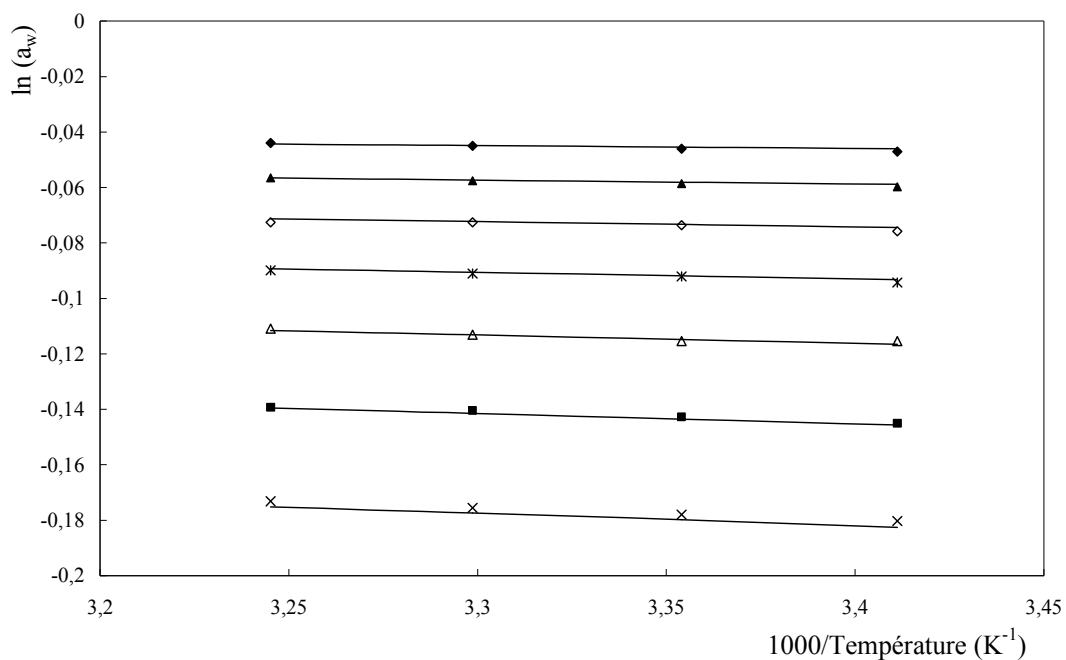


Figure IV.20. Représentation de la variation de l'activité de l'eau en fonction de la température, dans un mélange binaire eau-glucose à différentes concentrations (données expérimentales de Ninni *et al.*, 2000) ; ◆, w_s=30% ; ▲, w_s=35% ; ◇, w_s=40% ; *, w_s=45% ; △, w_s=50% ; ■, w_s=55% ; ×, w_s=60% ; — modèle.

II.2.3. Interprétation des résultats

Les valeurs prédites des températures d'ébullition de deux solutions aqueuses eau-saccharose et eau-glucose, sont représentées sur la figure IV.11 et sont en bonne adéquation avec les données expérimentales, sur l'ensemble de la gamme de concentrations. De même, la figure IV.12 illustre la performance du modèle dans la représentation des températures de congélation des mêmes solutions, calculées avec la relation IV.9. Les figures IV.13 à IV.16 présentent les résultats de l'estimation des solubilités de quelques sucres et polyols dans l'eau, en fonction de la température. Les valeurs de la solubilité dépendent de la précision de l'estimation de l'enthalpie, de la température de fusion et de la différence entre les chaleurs spécifiques dans l'état liquide et dans l'état solide (tableau IV.6). Ces grandeurs ne sont pas toujours connues avec la précision souhaitable et elles ont parfois été ajustées à l'intérieur du domaine des valeurs expérimentales publiées. Les valeurs prédites des solubilités ont permis de tracer les diagrammes de phase des systèmes eau-glucose, eau-fructose et eau-sorbitol (figures IV.17 et IV.18) qui comportent les courbes de congélation et de solubilité représentant respectivement les conditions d'équilibre entre la solution et les phases solides : glace et soluté cristallisé. Les diagrammes eau-glucose et eau-fructose montrent l'existence de formes hydratées (glucose, $1\text{H}_2\text{O}$ et fructose, $2\text{H}_2\text{O}$) et de formes anhydres. La température de transition entre les deux est déterminée au point d'intersection des deux courbes de solubilité pour chaque corps ; la température du point eutectique se situe à l'intersection de la courbe de solubilité avec celle de congélation de l'eau. Notons que le modèle est capable de représenter correctement l'état métastable au delà de l'eutectique.

Le modèle a été également utilisé pour prédire d'autres propriétés physico-chimiques. Sur la figure IV.19 nous reportons l'isotherme de sorption d'un mélange eau-saccharose à 25°C , sur toute la gamme de concentration. L'allure de la courbe incite à considérer deux zones limites : une zone de faible pente ($0,2 \leq a_w \leq 0,75$), où le nombre d'hydratation équivalent varie fortement, et une zone de pente importante, où l'humidité relative est élevée ($0,90 \leq a_w \leq 1$) et où le nombre d'hydratation équivalent est constant. La représentation de l'isotherme de sorption du saccharose, par le modèle, est également

satisfaisante. Notons, toutefois, que la zone correspondant à une humidité relative très faible ($a_w \leq 0,1$) n'a pas été représentée étant donné que nous ne disposons pas de données expérimentales d'activité de l'eau sur cet intervalle.

Enfin, nous avons tenté de représenter l'activité de l'eau dans une solution aqueuse de glucose, pour une gamme de concentration allant de 30% à 60% en fraction massique, et pour des températures de mélanges allant de 20 à 35°C. La figure IV.20 montre une très bonne adéquation entre les données expérimentales et les résultats prédits.

Ainsi, d'après l'ensemble des résultats obtenus pour les mélanges binaires eau-sucre et eau-polyol, nous pouvons déduire que les prédictions du modèle développé sont tout à fait satisfaisantes, à l'exception de celles pour les solutions aqueuses de PEG de masse moléculaire élevée.

II.3. REPRESENTATION DES PROPRIETES DANS DES SOLUTIONS TERNAIRES OU MIXTES

Par définition, le concept des solutions de groupes est applicable à des systèmes multiconstituants. Le modèle développé a été ainsi appliqué pour la prédiction de l'activité de l'eau dans des mélanges à plusieurs constituants.

II.3.1. Application à des mélanges ternaires : eau-sucre-sucre, eau-sucre-polyol et eau-polyol-polyol

Les tableaux IV.7, IV.8 et IV.9 regroupent les valeurs expérimentales et prédites d'activité de l'eau, dans des mélanges ternaires eau-sucre-sucre, eau-sucre-polyol et eau-polyol-polyol à 25°C. Les données expérimentales d'activité de l'eau des systèmes eau-sucre-sucre sont données par Lilley et Sutton (1991), celles des systèmes eau-sucre-polyol sont mesurées par Norrish (1966) et celles des systèmes eau-polyol-polyol proviennent de Ninni *et al.* (2000). Pour illustrer la performance du modèle, nous avons analysé les écarts relatifs moyens entre les données expérimentales et les valeurs prédites. Rappelons que l'écart relatif E pour un point i est calculé par la relation :

$$E(\%) = \left| \frac{V_i^{\text{exp}} - V_i^{\text{mod}}}{V_i^{\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (\text{IV.13})$$

où V_i^{exp} est une valeur expérimentale et V_i^{mod} la valeur équivalente calculée par le modèle.

L'écart relatif moyen est calculé ensuite selon la relation :

$$\bar{E}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N E(\%)}{N} \quad (\text{IV.14})$$

N désigne le nombre de points expérimentaux.

La valeur de $\bar{E}$ obtenue en appliquant notre modèle à un mélange ternaire eau-saccharose-glucose, est de 0,04% ce qui semble très satisfaisant, d'autant plus que cette valeur est beaucoup plus petite que celle obtenue par le modèle de contribution de groupes UNIFAC seul ($\bar{E}=1,03\%$) (Achard, 1992). Ce résultat semble indiquer que la combinaison des deux termes physique et chimique apporte plus de précision d'un point de vue prédictif que le terme physique seul. La prédiction de l'activité de l'eau pour les systèmes eau-sucre-polyol par le modèle physico-chimique, est également satisfaisante avec toutefois des écarts relatifs légèrement plus importants, en particulier pour le mélange eau-saccharose-sorbitol, où la valeur de $\bar{E}$ est de 1,16%. Enfin, les valeurs de $\bar{E}$ obtenues pour les 4 mélanges eau-glycérol-sorbitol, eau-glycérol-xylitol, eau-xylitol-sorbitol et eau-xylitol-mannitol sont respectivement 0,07%, 0,88%, 0,101% et 0,001%. Pour ces 4 mélanges, le modèle montre une très bonne adéquation avec les données expérimentales, notamment aux concentrations élevées (allant jusqu'à 70% de fraction massique de solutés).

Nous pouvons donc déduire que les résultats obtenus pour les trois types de systèmes ternaires sont cohérents avec ceux obtenus pour les mélanges binaires eau-sucre et eau-polyol.

Tableau IV.7. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans une solution ternaire eau-sucre-sucre à 25°C (Lilley et Sutton, 1991).

Eau (1) + saccharose (2) + glucose (3)				
w_2	w_3	a_w exp	a_w calc (modèle UNIFAC)	a_w calc (notre modèle)
0,4898	0,0908	0,9260	0,9150	0,9261
0,4459	0,1653	0,9260	0,9150	0,9262
0,2940	0,3061	0,9260	0,9170	0,9265
0,3732	0,2524	0,9251	0,9150	0,9254
0,2210	0,3471	0,9251	0,9170	0,9256
0,1110	0,3864	0,9251	0,9170	0,9257
$\bar{E}$ (%)			1,03	0,04

Tableau IV.8. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans des solutions ternaires eau-sucre-polyol à 25°C (Norrish, 1966).

Eau (1) + saccharose (2) + sorbitol (3)				Eau (1) + saccharose (2) + glycérol (3)			
w_2	w_3	a_w exp	a_w calc	w_2	w_3	a_w exp	a_w calc
0,517	0,107	0,880	0,867	0,325	0,518	0,525	0,490
0,442	0,146	0,885	0,885	0,387	0,425	0,530	0,556
0,467	0,183	0,850	0,842	0,407	0,395	0,575	0,577
0,29	0,253	0,886	0,898	0,414	0,385	0,573	0,583
0,249	0,26	0,915	0,912	0,422	0,374	0,585	0,590
0,63	0,07	0,816	0,811	0,463	0,312	0,618	0,633
0,56	0,14	0,810	0,803	0,498	0,26	0,657	0,668
0,49	0,21	0,802	0,796	0,544	0,192	0,715	0,714
0,42	0,28	0,799	0,790				
0,35	0,35	0,796	0,783				
0,21	0,49	0,793	0,771				
0,14	0,56	0,790	0,766				
0,07	0,63	0,783	0,760				
$\bar{E}$ (%)			1,16	0,64			

Tableau IV.9. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans des solutions ternaires eau-polyol-polyol à 25°C. (Ninni *et al.*, 2000).

Eau (1) + glycérol (2) + sorbitol (3)				Eau (1) + glycérol (2) + xylitol (3)			
w ₂	w ₃	a _w exp	a _w calc	w ₂	w ₃	a _w exp	a _w calc
0,0254	0,0254	0,993	0,992	0,0255	0,0251	0,992	0,992
0,0511	0,0501	0,984	0,984	0,0525	0,0505	0,982	0,982
0,1002	0,1152	0,961	0,961	0,1029	0,1023	0,960	0,960
0,1491	0,149	0,938	0,939	0,1498	0,1503	0,895	0,934
0,2105	0,1958	0,897	0,899	0,204	0,1977	0,871	0,895
0,2626	0,2389	0,848	0,850	0,2988	0,2998	0,772	0,770
0,3039	0,296	0,78	0,781	0,3246	0,3249	0,726	0,721
0,3501	0,348	0,684	0,684				
$\bar{E}$ (%)			0,07	0,88			

Tableau IV.9. (suite)

Eau (1) + xylitol (2) + sorbitol (3)				Eau (1) + xylitol (2) + mannitol (3)			
w ₂	w ₃	a _w exp	a _w calc	w ₂	w ₃	a _w exp	a _w calc
0,0264	0,0249	0,993	0,994	0,0249	0,025	0,993	0,994
0,0494	0,0491	0,988	0,988	0,0499	0,05	0,987	0,988
0,0765	0,0756	0,981	0,981	0,0749	0,075	0,980	0,981
0,1005	0,0994	0,973	0,974	0,0999	0,0999	0,972	0,972
0,1259	0,1245	0,965	0,965	0,1248	0,1249	0,964	0,962
0,1493	0,1485	0,954	0,955	0,1398	0,1399	0,957	0,956
0,1764	0,1779	0,94	0,941				
0,1911	0,1904	0,932	0,933				
0,2266	0,2229	0,908	0,910				
0,2494	0,2482	0,887	0,889				
0,3013	0,2974	0,827	0,829				
0,3262	0,3226	0,787	0,787				
$\bar{E}$ (%)			0,101	0,001			

II.3.2. Représentation des propriétés d'activité de quelques produits alimentaires non électrolytiques

Pour vérifier les possibilités d'application du modèle aux produits alimentaires, nous avons tenté de prédire l'activité de l'eau dans un jus de pomme (Ferro Fontan *et al.*, 1981) et dans un miel synthétique (Rüegg et Blanc, 1981), à température ambiante (25°C). Les résultats de la prédiction ainsi que les données expérimentales de l'activité de l'eau dans ces deux systèmes sont présentés sur les figures IV.21 et IV.22

Notons que les jus de fruit et le miel sont normalement constitués de sucres, d'acides (environ 1%), de composés inorganiques (< 1%) et de quelques composés aromatiques volatils, mais d'un point de vue propriétés colligatives, ces deux produits peuvent être considérés comme des mélanges de D-glucose, D-fructose, saccharose et eau ou de tous ces sucres avec le maltose, respectivement (Ferro Fontan *et al.*, 1981 ; Rüegg et Blanc, 1981). Les proportions en sucres dans chacun de ces produits sont mentionnées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Proportions en sucres dans le jus de pomme et dans le miel synthétique.

Produits alimentaires	Proportion de chaque sucre (g sucre / 100g sucres)			
	D-fructose	D-glucose	Saccharose	Maltose
Jus de pomme	62,4	14,8	22,7	0
Miel synthétique	48	40	2	10

D'après les deux figures, il apparaît que le modèle est capable de prédire correctement l'activité de l'eau dans les deux systèmes. Dans le miel, les résultats de la prédiction de l'activité de l'eau par notre modèle montrent une bonne adéquation avec les données expérimentales jusqu'à 0,55, qui correspond à des concentrations très fortes en sucre.

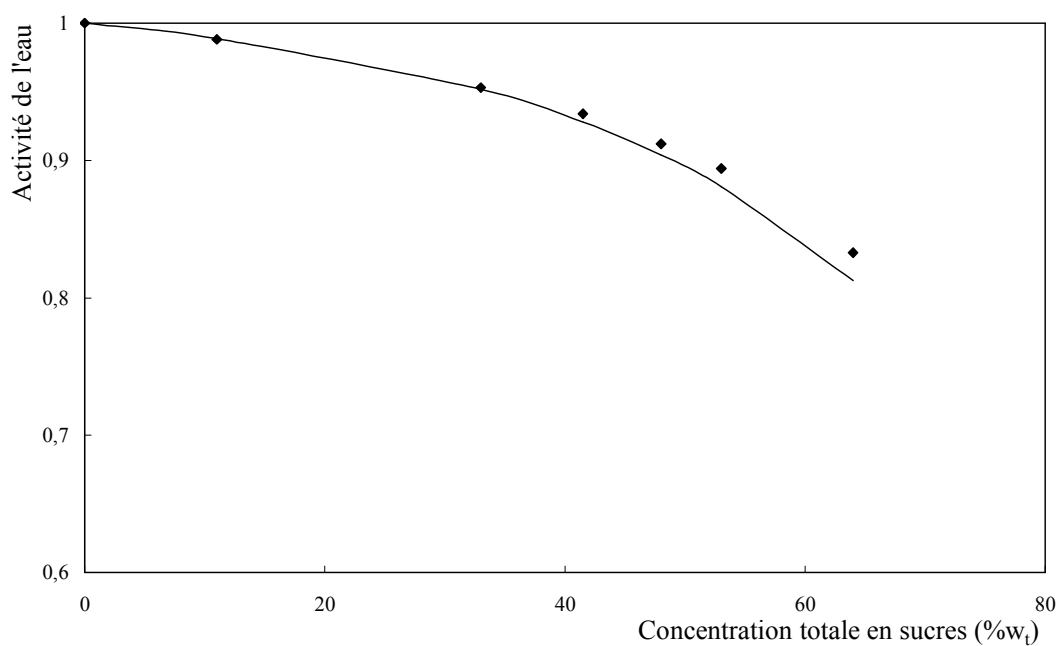


Figure IV.21. Activité de l'eau expérimentale et prédite dans un jus de pomme à 298,15K (Ferro Fontan *et al.*, 1981)

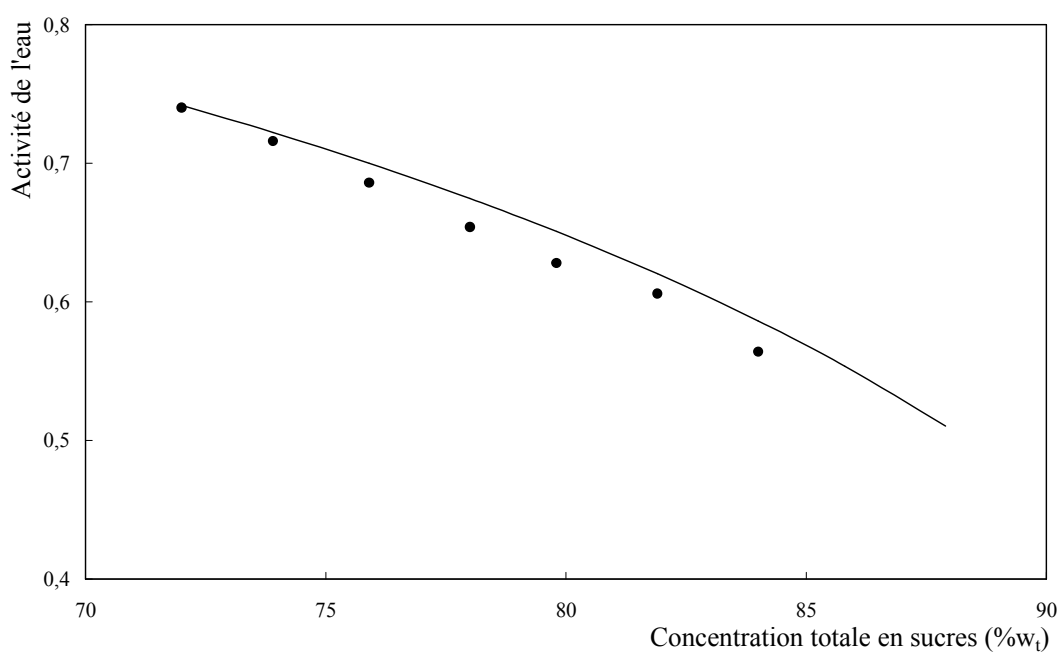


Figure IV.22. Activité de l'eau expérimentale et prédite dans un miel synthétique à 298,15K (Rüegg et Blanc, 1981).

CONCLUSION

Le modèle physico-chimique développé a été utilisé pour représenter les propriétés d'équilibres relatives aux solutions aqueuses de sucres et de polyols, sur toute la gamme de concentration, et pour différentes températures.

L'application du modèle a nécessité l'identification de deux coefficients liés à la partie chimique du modèle : le nombre d'hydratation total n , qui dépend de la configuration moléculaire de chaque molécule de soluté et du nombre de groupes OH qui la constituent, et la constante d'équilibre d'hydratation K qui caractérise les interactions de nature chimique entre les espèces hydratées et les espèces libres dans le mélange. L'estimation des deux constantes n et K a été effectuée à partir de données relatives à l'activité des espèces « apparentes » du mélange (activité de l'eau et coefficients d'activité des solutés).

L'ajustement des deux coefficients n et K n'affecte pas le caractère prédictif du modèle physique UNIFAC associé au terme chimique, d'autant plus que les coefficients nécessaires à l'application de la méthode de contribution de groupes UNIFAC n'ont pas été réajustés ; les paramètres de structure R_k et Q_k sont modifiés par la seule présence des n molécules d'eau autour des molécules de soluté.

Les résultats de la prédiction, par le modèle, de grandeurs thermodynamiques telles que l'activité de l'eau, la température d'ébullition, la température de congélation, la solubilité, dans les solutions aqueuses concentrées en sucres et en polyols, ont permis de conclure à une bonne adéquation du modèle. La performance du modèle a été également validée pour la représentation de propriétés d'activité dans des mélanges ternaires et dans des aliments (jus de pomme et miel).

Enfin, nous pouvons dire aussi que les prédictions obtenues par le modèle physico-chimique, aussi bien sur des mélanges binaires que mixtes, sont meilleures que celles obtenues par les modèles UNIFAC classiques. Ceci justifie d'une part, la

conservation du caractère prédictif et flexible du modèle, et d'autre part, traduit une meilleure compréhension des phénomènes qui peuvent se dérouler au sein d'un mélange.

Chapitre V :

**Application du modèle d'hydratation variable à la
représentation des propriétés des solutions aqueuses
électrolytiques ou mixtes**

INTRODUCTION

L'étude expérimentale et théorique des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques, en particulier celles qui, de par leur composition, jouent un rôle très important dans divers domaines tels que l'environnement, l'océanographie, l'industrie chimique, pétrochimique ou biologique, n'a cessé de susciter un intérêt croissant au cours de ces dernières années. Les propriétés thermodynamiques les plus intéressantes à étudier sont les coefficients d'activité des espèces présentes dans les solutions électrolytiques.

La modélisation des coefficients d'activité d'électrolytes simples ou mixtes en solution aqueuse, a connu un progrès important durant ces dernières années. Les approches théoriques, empiriques ou semi-empiriques, qui ont été développées pour calculer ces propriétés ont été passées en revue dans le chapitre II. Les modèles les plus importants sont ceux de Pitzer (1973), de Robinson et Stokes (1973), de Chen *et al.* (1982), où les interactions entre les constituants d'une solution sont représentées localement puis généralisées à toute la solution.

Le modèle que nous avons développé dans cette étude, pour la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques, découle du modèle ULPDHS, proposé par Achard (1992). Ce dernier regroupe, à la fois, une méthode de contribution de groupe UNIFAC, un terme de Pitzer Debye-Hückel, et un terme de solvation constante qui tient compte de l'hydratation des ions. L'application du modèle ULPDHS (Achard, 1992) a été très satisfaisante dans la représentation des propriétés d'équilibre des solutions aqueuses simples et mixtes. Cependant, bien que le modèle ULPDHS ait été généralisé à des systèmes multiconstituants, son application reste limitée aux solutions relativement diluées (concentrations en solutés inférieures à 6 moles.kg⁻¹).

Afin d'améliorer la performance du modèle ULPDHS, notamment pour les mélanges fortement concentrés, nous lui avons additionné un terme chimique qui considère une solvation variable des molécules de soluté en fonction de la concentration. Ce

chapitre sera donc consacré à l'application du modèle développé à la représentation des propriétés d'équilibre des solutions aqueuses électrolytiques diluées et concentrées. Avant de présenter les résultats obtenus, rappelons que les solutions électrolytiques sont souvent considérées comme des systèmes complexes où interviennent, simultanément, plusieurs sortes de réactions chimiques, telles que les réactions d'hydratation, de complexation ou de dissociation. La prise en compte de toutes ces réactions par le modèle est donc indispensable.

Pour ce faire, nous avons résolu trois problèmes distincts mais imbriqués :

- l'établissement d'une méthodologie numérique robuste pour le calcul des compositions et activités de toutes les espèces présentes en solutions, en incluant l'ensemble des équilibres ;
- l'organisation sous forme cohérente, robuste et la plus simple possible d'une base de données manipulable ;
- le calcul formel et la définition des propriétés équivalentes (potentiels chimiques, coefficients d'activité, variables de composition,...) des espèces présentes dans la solution.

Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a) ont établi une base de données structurée ainsi qu'une méthodologie de calcul numérique capable de tenir compte, d'une façon automatique, des équilibres de dissociation multiples acide/base dans l'eau et de déterminer le nombre, la nature et la concentration des espèces réelles pour accéder par la suite aux propriétés d'activité. Dans cette étude, nous avons couplé cette procédure avec notre modèle pour résoudre à la fois les équilibres de dissociation acide-base et les équilibres de solvation (décrits dans le chapitre III) dans les solutions aqueuses électrolytiques.

I. RESOLUTION DES EQUILIBRES MULTIPLES DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES

I.1. DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE DE RESOLUTION

La procédure développée par Achard est constituée par une base de données avec des relations structurées entre les espèces. Le cheminement que suit cette procédure est le suivant :

- dans une solution aqueuse contenant un ou plusieurs électrolytes (acide, base ou sel), chaque espèce neutre dissociable subit une décomposition primaire pour donner des ions ;
- chaque ion se réfère à un corps neutre acide ou base appelé corps de référence, d'où la définition du mélange équivalent d'acides et de bases. Comme ce dernier n'existe pas réellement, il est appelé pseudo-mélange acides-bases. Ainsi, pour un mélange réel ayant une composition donnée, il existe un seul mélange acides-bases donné. L'intérêt d'utiliser le pseudo-mélange consiste donc à rendre le système étudié plus homogène ;
- les acides et les bases du pseudo-mélange sont ensuite utilisés pour recenser les espèces qu'ils sont susceptibles de libérer en s'ionisant dans l'eau. Ce traitement permet de définir le mélange réel composé d'eau, d'acides et de bases non dissociés, d'ions et d'autres molécules (exemple les sucres, les polyols,...) ;
- pour que la composition du mélange soit respectée, le bilan en eau doit être effectué à chaque étape pour qu'il y ait conservation des éléments dans le mélange (par exemple : 1 mole de NaCl correspond à une mole de HCl, plus 1 mole de NaOH, moins 1 mole d'eau) ;
- une fois le nombre et la nature des espèces du mélange réel définis, une étude quantitative autour des équilibres multiples peut être menée et le calcul des activités des espèces peut être réalisé.

La figure V.1 représente d'une façon schématique la méthodologie adoptée pour résoudre les équilibres chimiques de dissociation.

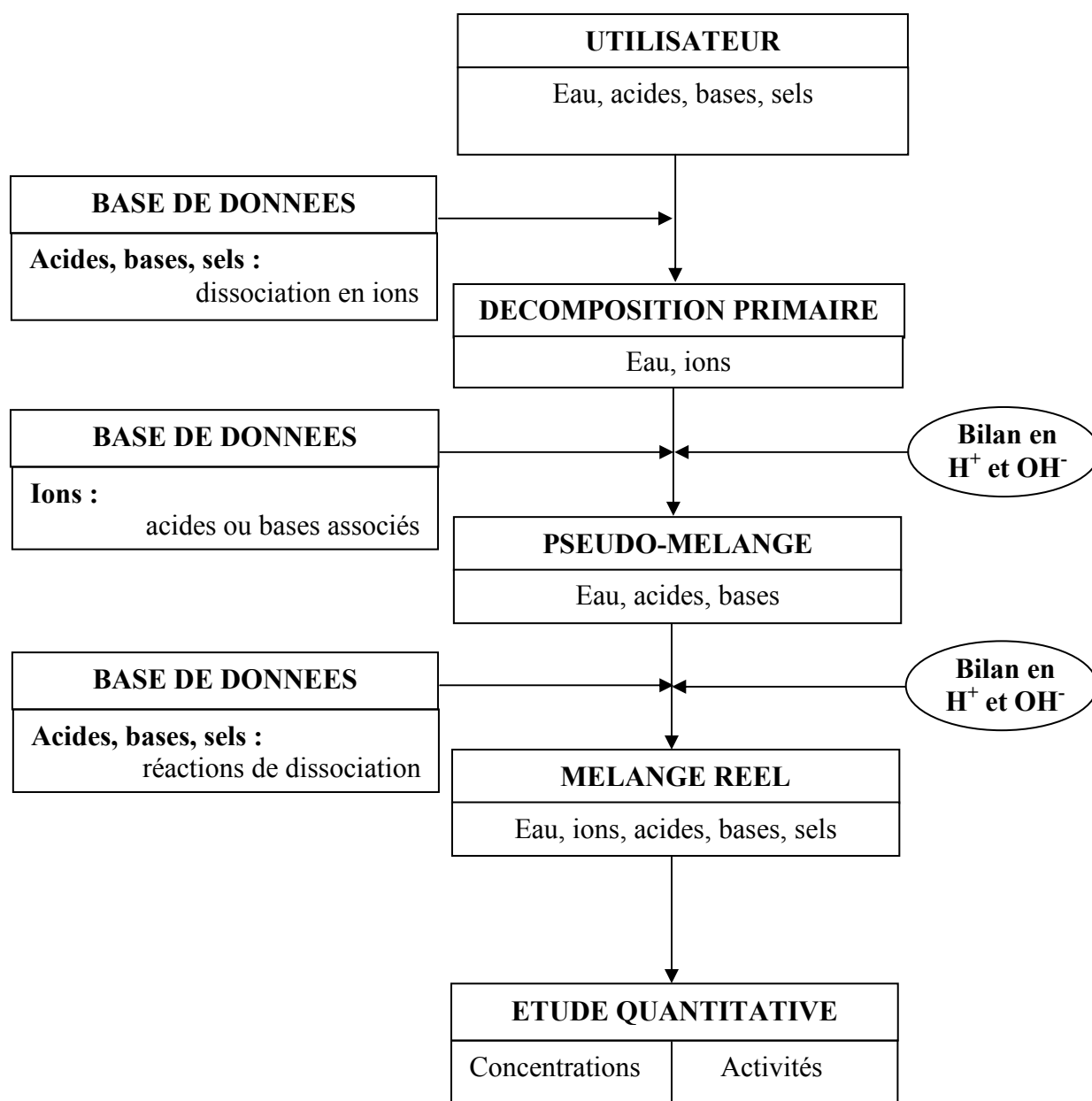


Figure V.1. Schéma récapitulatif de la résolution des équilibres multiples (Achard, 1992 ; Achard *et al.*, 1994a).

I.2. DESCRIPTION DE LA BASE DE DONNEES

Bien entendu, la résolution de ces équilibres nécessite de disposer d'informations complètes sur les espèces présentes dans le pseudo-mélange et dans le mélange réel. Pour cela, une base de données a été d'abord constituée par Achard (1992) et a été étendue, par la suite, au cours de notre étude. Les informations nécessaires à l'élaboration de cette base sont :

- tous les corps de référence associés aux ions présents dans le système doivent être indiqués ; chaque ion doit avoir son corps de référence,
- les réactions d'ionisation des acides et des bases doivent être décrites ; pour cela, nous disposons de données sur les constantes d'acidité récoltées à partir de la littérature (voir tableau V.2),
- la décomposition stoechiométrique en cations et en anions des électrolytes initialement introduits dans l'eau.

I.3. CALCUL DES PROPRIETES EQUIVALENTES

La définition des propriétés équivalentes résulte d'une équation réactionnelle (stoechiométrie) permettant de définir chimiquement une ou plusieurs espèces équivalentes à un ensemble d'espèces présentes en solution. Il s'agit de regrouper plusieurs espèces effectivement présentes dans la solution sous une seule appellation ou un seul corps (pseudo-constituant). La seule contrainte est de définir ce regroupement sous la forme d'une stoechiométrie. La stoechiométrie mise en jeu doit être fixée (exemple : les équilibres d'hydratation, de complexation, de dissociation). Le pseudo-constituant peut exister réellement dans la solution (exemple : soluté hydraté) ou non (existence d'un acide fort complètement dissocié).

Soit la réaction suivante :



En règle générale, la réaction modifie le nombre de moles des espèces : $v_A + v_B \neq v_C$.

Dans une solution d'un volume donné, il y a donc n_A , n_B et n_C nombres de moles de chacune des espèces dont la contribution à l'enthalpie libre totale s'écrit ainsi :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \quad (\text{V.2})$$

Supposons que la solution contienne les espèces A et B en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire que :

$$\frac{n_A}{v_A} = \frac{n_B}{v_B} \quad (\text{V.3})$$

On cherche à définir n_{Cpseudo} qui est le nombre de moles du pseudo-constituant C regroupant les espèces A et B. D'après la stœchiométrie, nous avons :

$$\frac{n_{\text{Cpseudo}}}{v_C} = \frac{n_A + n_B}{v_A + v_B} = \frac{n_A}{v_A} = \frac{n_B}{v_B} \quad (\text{V.4})$$

ce qui donne :

$$n_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_C}{v_A + v_B} (n_A + n_B) \quad (\text{V.5})$$

La relation V.5 définit donc le nombre de moles du pseudo-constituant n_{Cpseudo} . Si le constituant C existe réellement dans la solution, l'enthalpie libre du mélange s'écrit comme suit :

$$G = n_C \mu_C + n_{\text{Cpseudo}} \mu_{\text{Cpseudo}} \quad (\text{V.6})$$

Ceci permet de satisfaire la relation de définition du potentiel chimique du pseudo-constituant :

$$\mu_{\text{Cpseudo}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Cpseudo}}} \right)_{n_C} \quad (\text{V.7})$$

μ_{Cpseudo} est le potentiel chimique du pseudo-constituant.

Soit aussi, en comparant V.2 et V.6 :

$$n_{C_{\text{pseudo}}} \mu_{C_{\text{pseudo}}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (\text{V.8})$$

avec :

$$n_A = \frac{v_A}{v_C} n_{C_{\text{pseudo}}} \quad (\text{V.9})$$

$$n_B = \frac{v_B}{v_C} n_{C_{\text{pseudo}}} \quad (\text{V.10})$$

Cette dernière relation est une relation nécessaire entre les potentiels chimiques des espèces A, B et du pseudo-constituant C_{pseudo} .

D'autre part, la définition de l'équilibre V.1 conduit à :

$$v_C \mu_C - v_A \mu_A - v_B \mu_B = 0 \quad (\text{V.11})$$

ce qui conduit à l'égalité suivante :

$$\mu_{C_{\text{pseudo}}} = \mu_C \quad (\text{V.12})$$

Le potentiel chimique du pseudo-constituant C_{pseudo} est donc le même que celui de l'espèce résultante C lorsque celle-ci existe en solution.

A ce stade nous avons défini un pseudo-constituant C_{pseudo} comme suit :

- C_{pseudo} regroupe deux espèces A et B, réellement présentes dans la solution, sous forme d'une seule « pseudo »-espèce ;
- il existe une stœchiométrie qui définit ce regroupement :

$$v_C C_{\text{pseudo}} = v_A A + v_B B \quad (\text{V.13})$$

- le nombre de moles de C_{pseudo} (ainsi que sa molalité) est défini par :

$$n_{C_{\text{pseudo}}} = \frac{v_C}{v_A + v_B} (n_A + n_B) \quad (\text{V.5})$$

- son potentiel chimique est identique au potentiel chimique de l'espèce C quand elle existe dans la solution en équilibre avec les espèces A et B :

$$\mu_{\text{Cpseudo}} = \mu_{\text{C}} \quad (\text{V.12})$$

Notre objectif à présent, porte sur la définition et le calcul du coefficient d'activité et de l'enthalpie libre de formation d'une espèce équivalente. En travaillant dans l'échelle des molalités comme l'indique la relation V.12, nous écrivons que le potentiel chimique de l'espèce équivalente doit s'exprimer de la façon générale suivante :

$$\mu_{\text{Ceq}} = \mu_{\text{Ceq}}^{\text{m}} + R T \ln(\gamma_{\text{Ceq}}^{\text{m}} m_{\text{Ceq}}) \quad (\text{V.14})$$

où m_{Ceq} représente la molalité de l'espèce équivalente ; $\mu_{\text{Ceq}}^{\text{m}}$ et $\gamma_{\text{Ceq}}^{\text{m}}$ sont respectivement le potentiel chimique de formation et le coefficient d'activité de l'espèce équivalente (ici dans l'échelle des molalités).

C'est précisément à cet endroit que les définitions du pseudo-constituant et de l'espèce équivalente sont divergentes. En effet, rien ne dit dans la relation précédente V.14 que la molalité m_{Ceq} de l'espèce équivalente est la même que celle du pseudo-constituant, ce qui, d'ailleurs, n'est pas le cas.

Partons de l'expression du potentiel chimique du pseudo-constituant que nous développons et essayons de mettre sous la forme V.14. Nous savons que :

$$\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^{\text{m}} + R T \ln(\gamma_{\text{A}}^{\text{m}} m_{\text{A}}) \quad (\text{V.15.a.})$$

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\text{m}} + R T \ln(\gamma_{\text{B}}^{\text{m}} m_{\text{B}}) \quad (\text{V.15.b.})$$

En appliquant les expressions V.9, V.10, V.15.a. et V.15.b. à la relation V.8, nous obtenons l'expression suivante :

$$\mu_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_{\text{A}}}{v_{\text{C}}} \mu_{\text{A}}^{\text{m}} + \frac{v_{\text{B}}}{v_{\text{C}}} \mu_{\text{B}}^{\text{m}} + R T \left[\frac{v_{\text{A}}}{v_{\text{C}}} \ln(\gamma_{\text{A}}^{\text{m}} m_{\text{A}}) + \frac{v_{\text{B}}}{v_{\text{C}}} \ln(\gamma_{\text{B}}^{\text{m}} m_{\text{B}}) \right] \quad (\text{V.16})$$

Rappelons que les inconnues à déterminer sont : $\mu_{\text{Ceq}}^{\text{m}}$, $\gamma_{\text{Ceq}}^{\text{m}}$ et m_{Ceq} pour retrouver la forme V.14.

Les relations V.9 et V.10 peuvent aussi être exprimées en termes de molalités :

$$m_A = \frac{v_A}{v_A + v_B} (m_A + m_B) \quad (V.17)$$

$$m_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} (m_A + m_B) \quad (V.18.)$$

L'expression V.16 peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_A + v_B}{v_C} & \left[\frac{v_A}{v_A + v_B} \left(\mu_A^m + R T \ln \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \right) + \frac{v_B}{v_A + v_B} \left(\mu_B^m + R T \ln \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \right) \right. \\ & \left. + R T \ln \left(\gamma_A^m \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \gamma_B^m \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) (m_A + m_B) \right) \right] \end{aligned} \quad (V.19)$$

En partant de cette expression, il devient possible d'obtenir les trois grandeurs μ_{Ceq}^m , γ_{Ceq}^m et m_{Ceq} , à la seule condition de définir μ_{Ceq} , le potentiel chimique de l'espèce équivalente, comme :

$$\mu_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_A + v_B}{v_C} \mu_{\text{Ceq}} \quad (V.20)$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ceq}} = \frac{v_A}{v_A + v_B} & \left(\mu_A^m + R T \ln \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \right) + \frac{v_B}{v_A + v_B} \left(\mu_B^m + R T \ln \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \right) \\ & + R T \ln \left(\gamma_A^m \frac{v_A}{v_A + v_B} \gamma_B^m \frac{v_B}{v_A + v_B} (m_A + m_B) \right) \end{aligned} \quad (V.21)$$

D'après la relation V.14 :

$$\mu_{\text{Ceq}} = \mu_{\text{Ceq}}^m + R T \ln (\gamma_{\text{Ceq}}^m m_{\text{Ceq}}) \quad (V.14)$$

et d'après expression V.21, les expressions des trois grandeurs μ_{Ceq}^m , γ_{Ceq}^m et m_{Ceq} sont les suivantes :

$$\gamma_{\text{Ceq}}^m = \gamma_A^m \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \gamma_B^m \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \quad (V.22)$$

$$m_{\text{Ceq}} = m_A + m_B \quad (\text{échelle des molalités}) \quad (\text{V.23})$$

$$\mu_{\text{Ceq}}^m = \frac{v_A}{v_A + v_B} \left(\mu_A^m + R T \ln \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \right) + \frac{v_B}{v_A + v_B} \left(\mu_B^m + R T \ln \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \right) \quad (\text{V.24})$$

L'expression V.19 peut s'écrire alors :

$$\begin{aligned} n_{\text{Cpseudo}} \mu_{\text{Cpseudo}} &= (n_A + n_B) \left[\frac{v_A}{v_A + v_B} \left(\mu_A^m + R T \ln \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \right) + \frac{v_B}{v_A + v_B} \left(\mu_B^m + R T \ln \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + R T \ln \left(\gamma_{\text{Ceq}}^m (m_A + m_B) \right) \right] = n_{\text{Ceq}} \mu_{\text{Ceq}} \end{aligned} \quad (\text{V.25})$$

L'ensemble de ces résultats nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- le potentiel chimique de l'espèce équivalente μ_{Ceq}^m , défini dans les conditions standard dans l'échelle des molalités, peut être considéré comme la somme pondérée des potentiels chimiques standard des espèces A et B avec une contribution entropique due à la combinaison de ces deux espèces (équation V.24) ;
- la variable de composition de l'espèce équivalente dans l'échelle des molalités est la somme des molalités des espèces A et B ;
- le coefficient d'activité de l'espèce équivalente est donné par la formule classique du coefficient d'activité moyen de l'électrolyte $\gamma_{\pm}$, c'est-à-dire par les expressions II.46 et V.22 ;
- les variables μ_{Ceq}^m , γ_{Ceq}^m et m_{Ceq} sont différentes des grandeurs μ_C^m , γ_C^m et m_C relatives à l'espèce C. Ces valeurs peuvent être calculées lorsque cette espèce existe réellement dans le mélange ;
- le potentiel chimique de l'espèce équivalente est défini de la façon suivante :

$$\mu_{\text{Ceq}} = \mu_{\text{Ceq}}^m + R T \ln \left(\gamma_{\text{Ceq}}^m m_{\text{Ceq}} \right) \quad (\text{V.14})$$

- l'enthalpie libre totale de la solution se met sous la forme :

$$G = n_{\text{Ceq}} \mu_{\text{Ceq}} + n_C \mu_C \quad (\text{V.26})$$

$$\text{avec } n_{\text{Ceq}} = n_A + n_B \quad (\text{V.27})$$

- la définition du pseudo-constituant est différente de celle de l'espèce équivalente. La variable de composition s'écrit :

$$n_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_C}{v_A + v_B} (n_A + n_B) \quad (\text{V.5})$$

- μ_{Cpseudo} qui est le potentiel chimique du pseudo-constituant ne se met pas sous la forme $\mu_{\text{Cpseudo}} = \mu_{\text{Cpseudo}}^m + R T \ln (\gamma_{\text{Cpseudo}}^m m_{\text{Cpseudo}})$. C'est la raison pour laquelle, il faut bien définir une espèce équivalente qui est différente.

- l'enthalpie libre totale de la solution se met néanmoins sous la forme :

$$G = n_C \mu_C + n_{\text{Cpseudo}} \mu_{\text{Cpseudo}} \quad (\text{V.6})$$

- le potentiel chimique à prendre en compte dans tous les équilibres (dissociation, complexation, liquide-liquide, liquide-vapeur) avec la forme C non dissociée est malgré tout $\mu_{\text{Cpseudo}} = \mu_C$.

- la définition V.14 permet de satisfaire la relation de Gibbs-Duhem et la définition du coefficient d'activité équivalent :

$$R T \ln \gamma_{\text{Ceq}} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial (n_A + n_B)} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{V.28})$$

En résumé, pour une réaction donnée,



les expressions à prendre en compte, de manière générale, dans le calcul des équilibres sont les suivantes :

$$n_{\text{Cpseudo}} = \frac{v_C}{v_A + v_B} (n_A + n_B) \quad (\text{V.5})$$

$$G = n_{\text{Cpseudo}} \mu_{\text{Cpseudo}} + n_C \mu_C = n_{\text{Ceq}} \mu_{\text{Ceq}} + n_C \mu_C \quad (\text{V.6}) \text{ et } (\text{V.26})$$

$$\mu_{\text{Cpseudo}} = \mu_C = \frac{v_A + v_B}{v_C} \mu_{\text{Ceq}} \quad (\text{lorsque C existe}) \quad (\text{V.12}) \text{ et } (\text{V.20})$$

$$\mu_{\text{Ceq}} = \mu_{\text{Ceq}}^m + R T \ln(\gamma_{\text{Ceq}}^m m_{\text{Ceq}}) \quad (\text{V.14})$$

$$\gamma_{\text{Ceq}}^m = \gamma_A^m \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \gamma_B^m \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \quad (\text{V.22})$$

$$m_{\text{Ceq}} = m_A + m_B \quad (\text{échelle des molalités}) \quad (\text{V.23})$$

$$\mu_{\text{Ceq}}^m = \frac{v_A}{v_A + v_B} \left(\mu_A^m + R T \ln \left(\frac{v_A}{v_A + v_B} \right) \right) + \frac{v_B}{v_A + v_B} \left(\mu_B^m + R T \ln \left(\frac{v_B}{v_A + v_B} \right) \right) \quad (\text{V.24})$$

Ces expressions sont valables aussi bien pour une dissociation totale (dissociation de NaCl dans l'eau), que pour une dissociation partielle (dissociation d'un acide ou d'une base faible) à condition que les proportions des espèces dissociées dans la solution correspondante soient stœchiométriques. Dans des cas plus complexes où les proportions des espèces ne sont plus stœchiométriques, il devient nécessaire de développer d'autres expressions. Le travail de développement de ces expressions a été effectué au cours de l'étude mais n'a pas été intégré dans le modèle.

Dans cette étude, nous utiliserons donc l'ensemble de ces relations pour le calcul des propriétés des espèces équivalentes.

I.4. CALCUL DU pH, DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES D'ACTIVITE D'UN MELANGE REEL

Les étapes précédentes nous ont permis de connaître la concentration des composés de référence, y compris l'eau, dans le pseudo-mélange acide-base, et la nature des espèces présentes réellement dans le mélange. Elles nous ont permis également de définir les espèces équivalentes dans une solution en répondant complètement aux relations de robustesse thermodynamique.

Par la suite, le calcul de la composition du mélange réel ainsi que les propriétés d'équilibre (pH, activités) des espèces qui le constituent nécessite, d'une part, l'utilisation des concentrations initiales d'acides et de bases qui forment le pseudo-mélange, et d'autre

part, les données relatives aux constantes d'équilibre qui correspondent aux réactions de dissociation des acides et des bases (constantes d'acidité).

Dans le chapitre I, nous avons déjà défini la constante d'acidité K_a comme le rapport des concentrations des espèces issues de la dissociation et celles des composés initiaux. Expérimentalement, cette constante est déterminée au voisinage de la dilution infinie, pour un mélange considéré comme idéal. Il existe dans la littérature plusieurs définitions de cette constante (Robinson et Stokes, 1955 ; Lide, 2003 ; etc.). Dans un mélange réel, la prise en compte des écarts à l'idéalité permet d'écrire cette constante comme le rapport des activités. Dans le tableau V.1, nous avons regroupé les expressions de K_a et K_a^m , définies pour un ER du soluté à dilution infinie (convention dissymétrique) ; elles sont exprimées dans l'échelle des fractions molaires et dans l'échelle des molalités, respectivement. Nous avons reporté également les expressions de la constante d'acidité « apparente » K_{app}^m définie comme le rapport des concentrations des espèces, dans la convention dissymétrique et dans l'échelle des molalités. Cette constante est obtenue si nous connaissons les valeurs des activités des espèces.

D'une manière générale, quatre cas doivent être examinés, selon le type de dissociation : deux cas pour la dissociation acide et deux pour la dissociation basique.

Tableau V.1. Expressions des constantes d'acidité K_a (échelle des fractions molaires) et K_a^m (échelle des molalités) et de la constante d'acidité « apparente » K_{app}^m (échelle des molalités), selon le type de dissociation (acide ou basique).

		K_a	K_a^m	K_{app}^m
Dissociation acide	(si l'eau n'intervient pas dans l'équilibre) $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$	$\frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+} x_{A^-} x_{H^+}}{\gamma_{AH} x_{AH}}$	$\frac{\gamma_{A^-}^m \gamma_{H^+}^m m_{A^-} m_{H^+}}{\gamma_{AH}^m m_{AH}}$	$\frac{m_{A^-} m_{H^+}}{m_{AH}}$
	(si l'eau intervient dans l'équilibre) $AH + H_2O \rightleftharpoons AOH^- + H^+$	$\frac{\gamma_{AOH^-} \gamma_{H^+} x_{AOH^-} x_{H^+}}{\gamma_{AH} x_{AH} a_w}$	$\frac{\gamma_{AOH^-}^m \gamma_{H^+}^m m_{AOH^-} m_{H^+}}{\gamma_{AH}^m m_{AH} a_w}$	$\frac{m_{AOH^-} m_{H^+}}{m_{AH}}$

Tableau V.1. (suite)

		K_a	K_a^m	K_{app}^m
Dissociation basique	(si l'eau n'intervient pas dans l'équilibre) $BOH \Leftrightarrow B^+ + OH^-$	$\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{BOH} x_{H^+} x_{BOH}}{\gamma_{B^+} x_{B^+} a_w}$	$\frac{\gamma_{H^+}^m \gamma_{BOH}^m m_{H^+} m_{BOH}}{\gamma_{B^+}^m m_{B^+} a_w}$	$\frac{m_{BOH} m_{H^+}}{m_{B^+}}$
	(si l'eau intervient dans l'équilibre) $H_2O + B \Leftrightarrow BH^+ + OH^-$	$\frac{\gamma_{H^+} \gamma_B x_{H^+} x_B}{\gamma_{BH^+} x_{BH^+}}$	$\frac{\gamma_{H^+}^m \gamma_B^m m_{H^+} m_B}{\gamma_{BH^+}^m m_{BH^+}}$	$\frac{m_B m_{H^+}}{m_{BH^+}}$

Les seules données expérimentales, dont nous disposons dans la base de données et qui sont fournies par la littérature, sont celles relatives aux constantes d'acidités pour un mélange idéal K_a^{id} , c'est-à-dire au voisinage de la dilution infinie pour l'acide ou la base. Nous reportons dans le tableau V.2 les données expérimentales des constantes de dissociations K_a^{id} de quelques acides et bases faibles trouvées dans la littérature.

Pour calculer la concentration et les activités des espèces ainsi que le pH dans un mélange réel, Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a) ont développé une méthode de calcul numérique qui, à partir des concentrations initiales des acides et des bases et des données expérimentales de K_a^{id} , fournit d'abord les concentrations des espèces correspondant au mélange idéal.

Ces concentrations sont utilisées pour initialiser la résolution du système dans le cas du mélange réel. A la fin des itérations, nous obtenons la valeur du pH du mélange ainsi que les concentrations et les activités finales des espèces qui le constituent. Ce type de résolution permet d'obtenir la composition du mélange réel et les activités qui définissent correctement l'écart à l'idéalité de ce type de mélange. Son application par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a) dans le calcul du pH de solutions électrolytiques et de quelques milieux alimentaires et biologiques a donné des résultats très satisfaisants, et a montré que l'activité des ions H^+ utilisée pour le calcul du pH est correctement calculée par

le modèle. Par la suite, nous nous intéresserons à l'étude des activités d'autres ions, comme celles du Na^+ et Cl^- , pour confirmer ces résultats.

Tableau V.2. Constantes d'équilibre de dissociation de quelques acides et bases à 25°C et leur variation en fonction de la température ($\text{pK}_a^{\text{id}} = -\log_{10} K_a = \frac{A_1}{T} - A_2 + A_3 T$).

Solution aqueuse	pK_a^{id} à 25°C	A_1	A_2	A_3	Références
Acétate	4,756	1170,48	3,1649	0,013399	(a)
Citrate K_1	3,128	1255,6	4,5635	0,011673	(a)
Citrate K_2	4,761	1585,2	5,4460	0,016399	
Citrate K_3	6,396	1814,9	6,3664	0,022389	
Formate	3,752	1342,85	5,2743	0,015168	(a)
Malate K_1	3,46	-	-	-	(b)
Malate K_2	5,10	-	-	-	
Malonate K_1	2,855	-	-	-	(a)
Malonate K_2	5,696	1703,31	6,5810	0,022014	
Oxalate K_1	1,271	-	-	-	(a)
Oxalate K_2	4,266	1423,8	6,5007	0,020095	
Propionate	4,874	1213,26	3,3860	0,014055	(a)
Succinate K_1	4,207	1206,25	3,3266	0,011697	(a)
Succinate K_2	5,638	1679,13	5,7043	0,019153	
Tartarate K_1	3,033	1525,59	6,6558	0,015336	(a)
Tartarate K_2	4,366	1765,35	7,3015	0,019276	
HF	3,2	-	-	-	(c)
NaOH	14,8	-	-	-	(c)
LiOH	13,8	-	-	-	(c)
NH_3	9,25	-	-	-	(a)-(c)
Ca(OH)_2	12,53	-	-	-	(c)
Mg(OH)_2	11,4	-	-	-	(c)

^(a) valeurs de pK_a publiées dans Robinson et Stokes (1955) ; ^(b) Miller et Smith-Magowan (1990) ; ^(c) Lide (2003).

II. REPRESENTATION DES PROPRIETES D'EQUILIBRE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES SIMPLES ET MIXTES

Avant de tester la validité du modèle, nous nous sommes intéressés à l'étude du phénomène d'hydratation des espèces chargées par les molécules d'eau.

II.1. DESCRIPTION DE L'HYDRATATION IONIQUE

En solution aqueuse, les espèces chargées (ions) sont souvent hydratées par les molécules d'eau. Ces dernières s'orientent à proximité des ions de façon à former le plus souvent une structure de coordination, où soit les atomes d'hydrogène, soit les atomes d'oxygène de la molécule d'eau, pointent vers les anions ou vers les cations, respectivement. L'ensemble ion-eau formé est appelé agrégat ou « cluster ».

Le nombre de molécules d'eau qui se trouvent fixées autour de l'ion et formant le cluster est appelé nombre d'hydratation. A dilution infinie, la valeur de ce nombre est maximale ; elle diminue quand la force ionique augmente car l'encombrement stérique entre les divers clusters devient important, ce qui indique que les phénomènes de solvation des ions sont variables avec la concentration en électrolytes. Toutefois, les définitions données au nombre d'hydratation des ions ne sont pas toutes semblables et il y a une grande disparité selon les techniques de mesure ou de calcul utilisées.

Les études de conductance et de diffusion définissent, par exemple, le nombre d'hydratation comme le nombre de molécules d'eau qui perdent leur liberté de translation indépendante et qui se déplacent avec l'ion (Bockris et Reddy, 1970). D'autre part, d'après les techniques de dispersion, l'eau semble hydrater les ions au niveau de leur couche quasi-sphérique ; ces techniques donnent principalement des informations sur la couche primaire d'hydratation (Partanen et Minkinen, 1993) et expriment le nombre de molécules d'eau autour de cette couche comme le nombre primaire d'hydratation. De même, les calculs théoriques font la distinction entre les couches d'hydratation primaires et secondaires (Pye *et al.*, 1996 ; Hashimoto et Kamimoto, 1998 ; Nielsen *et al.*, 1999). D'un autre côté, d'autres auteurs (Chipot et Pohorile, 1998) définissent le nombre d'hydratation comme le nombre moyen d'atomes d'oxygène dans l'eau, situés à une certaine distance du soluté. Les techniques de relaxation diélectriques, quant à elles, définissent le nombre d'hydratation comme un nombre moyen de molécules d'eau liées de façon irrotationnelle au soluté et ne contribuant pas au processus de relaxation du solvant (Buchner *et al.*, 1999a). Une autre explication a été donnée par Zavitsas en 2001. Ce dernier définit le nombre d'hydratation de l'ion comme étant le nombre moyen de molécules d'eau qui se lient de façon suffisamment forte au soluté jusqu'à en faire partie. Cela permet de diminuer le nombre de

molécules d'eau qui constituent l'eau totale (« bulk » water), ou le solvant libre, mais ne change pas le nombre de particules de soluté dans le mélange.

D'autres auteurs (Kiriukhin et Collins, 2002) ont étudié l'hydratation dynamique des ions. Ils ont défini, par conséquent, un nombre d'hydratation dynamique apparent comme étant le nombre de molécules d'eau étroitement liées qui doivent s'accorder avec l'ion pour exprimer son poids moléculaire apparent dans une colonne d'exclusion de taille (gel filtration Sephadex G-10). Ce nombre a été déterminé pour environ 23 ions (Na^+ , H^+ , Li^+ , K^+ , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} ...).

Notons, toutefois, que certains auteurs considèrent que les anions subissent souvent une faible hydratation, ou ne s'hydratent pas. Nörtemann *et al.* (1997) pensent, par exemple, que l'ion chlorure (Cl^-) montre « de faibles effets d'hydratation négative ». Les techniques de rayonnement infrarouge lointain et de relaxation diélectrique ont démontré que, pour les ions chlorure (Cl^-) et bromure (Br^-), « l'interaction avec l'eau est faible en comparaison avec les ions alcalins » (Dodo *et al.*, 1995). De plus, des études de constante diélectrique (Nörtemann *et al.*, 1997; Buchner *et al.*, 1999a ; Buchner *et al.*, 1999b) et de diffusion (Price *et al.*, 1996) ont montré que le nombre d'hydratation de l'ion Cl^- est nul. Zavitsas (2001) explique, d'un point de vue purement électrostatique, que l'eau permet une meilleure stabilisation des cations que des anions, étant donné que la charge partielle négative de l'oxygène est deux fois la charge positive de l'hydrogène. Il précise que le fait que n soit nul pour le chlorure (Cl^-), le bromure (Br^-) et l'iodure (I^-), n'implique pas que ces anions ne sont pas solvatés par l'eau (au contraire, il a été prouvé expérimentalement qu'ils le sont par des mesures infrarouge, de dispersion, etc.), mais que les molécules d'eau qui servent à la solvation de ces anions « ne se lient pas au soluté de manière suffisamment forte de façon à en faire partie intégrante ».

Dans le tableau V.3, nous avons regroupé quelques valeurs des nombres d'hydratation d'ions donnés dans la littérature.

Tableau V.3. Nombres d'hydratation de quelques ions donnés dans la littérature, à 25°C.

Cations							
H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Références
N.D.	1,7	1	0,4	N.D.	3,6	3,1	(1a, 1b)
1,84	1,84	0,81	0,53	N.D.	4,12	5,05	(2)
2,96	2,53	2,61	2,96	1,50	3,93	3,08	(3)
N.D.	7,4	6,5	5,1	4,6	11,7	10,4	(4)
N.D.	6	3,8	1	N.D.	N.D.	14	(5)
3	3	3	0	N.D.	6	6	(6)
6,7	6,6	3,9	1,7	1,8	13	12	(7)
1,93	0,58-0,64	0,22	0	0	5,73-5,85	2,09-2,38	(8)
Anions							
Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Références
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1a, 1b)
1,55	1,84	2,22	2,07	0,02	N.D.	0,07	(2)
0	0	0,01	0	0,48	0,44	0	(3)
3,9	3,4	2,8	1,5	3,3	2,6	5,3	(4)
N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(5)
0	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(6)
0	0	0	0	N.D.	N.D.	N.D.	(7)
0	N.D.	N.D.	2,80	N.D.	N.D.	1,83	(8)

^(1a) Kawaguchi *et al.* (1981) ; ^(1b) Kawaguchi *et al.* (1982) ; ⁽²⁾ Lu et Maurer (1993) ; ⁽³⁾ Achard *et al.* (1994a) ; ⁽⁴⁾ Marcus (1997) ; ⁽⁵⁾ Osakai *et al.* (1997) ; ⁽⁶⁾ Chen *et al.* (1999) ; ⁽⁷⁾ Zavitsas (2001) ; ⁽⁸⁾ Kiriukhin et Collins (2002).

II.2. AJUSTEMENT DU MODELE AUX DONNEES EXPERIMENTALES RELATIVES AUX SOLUTIONS BINAIRES

L'application du modèle à la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions électrolytiques nécessite l'identification du nombre d'hydratation (n) et de la constante d'équilibre d'hydratation de chaque ion constituant l'électrolyte (K), ainsi que des énergies d'interactions entre les ions et l'eau ($u_{c,w}$, $u_{a,w}$). Les coefficients d'interaction ion-ion ($u_{c,a}$) sont ajustés dans certains cas afin d'améliorer la représentation des propriétés d'activité des systèmes binaires eau-électrolyte étudiés.

Tous ces paramètres ont été identifiés sur des données expérimentales d'activité de l'eau a_w ainsi que des valeurs des coefficients d'activité d'électrolytes $\gamma_{\pm}$, publiés par Robinson et Stokes (1955) ou par d'autres auteurs (Hamer et Wu, 1972 ; Bonner, 1988 ; El Guendouzi *et al.*, 2003 ; etc.), dans des mélanges binaires eau-électrolyte, à 25°C, à des concentrations variées, allant parfois jusqu'à 20 moles.kg⁻¹. Les coefficients d'activité des espèces présentes dans ces mélanges sont définis dans l'échelle des molalités, selon la convention dissymétrique.

L'identification de chaque paramètre spécifique à un ion donné a été effectuée, à chaque fois, en présence de tous les électrolytes contenant l'ion i en question. C'est la raison pour laquelle nous avons tenté de réunir un grand nombre de systèmes eau-électrolyte ainsi que les données expérimentales relatives à ces systèmes. Ceci engendre évidemment un travail d'identification assez délicat à réaliser, en plus de la difficulté liée à la variabilité des électrolytes (selon leur charge, selon leur force ionique,...). Pour faciliter le travail d'identification, nous avons alors procédé par étapes. D'abord, nous avons entamé l'identification des paramètres n , K et $u_{i,w}$ des ions monovalents dans des systèmes eau-électrolyte (1-1). Une fois ces paramètres connus, nous sommes passés à l'identification des paramètres n , K et $u_{i,w}$ des ions bivalents dans des systèmes eau-électrolyte (1-2, 2-1 et 2-2). Les valeurs des paramètres n et $u_{i,w}$ ont souvent été initialement fixées aux valeurs données par Achard (1992) puis identifiées ; sinon nous leur avons attribué des valeurs initiales arbitraires. Les valeurs des paramètres $u_{c,a}$ ont été

fixées à 0 dans un premier temps, au cours de l'identification de n , K et $u_{i,w}$, puis réajustées dans certains cas, lorsqu'il y avait des écarts importants entre les valeurs calculées et les données expérimentales, dans le but d'améliorer les résultats de l'identification.

Dans le cas d'électrolytes (acides, bases, sels) faibles, dont la dissociation en espèces chargées n'est pas totale, nous prenons en compte, simultanément, l'hydratation des ions et des électrolytes non dissociés.

Tout comme dans le chapitre IV, l'estimation des paramètres du modèle est faite en minimisant la fonction quadratique F par la méthode de Gauss Newton (relation IV.2).

II.2.1. Base de données expérimentales

Les tableaux V.4.a à V.4.d regroupent l'ensemble des données expérimentales utilisées pour l'identification des paramètres du modèle ; il s'agit de données expérimentales d'activité de l'eau et de valeurs des coefficients d'activité des électrolytes.

La méthodologie de réconciliation des données expérimentales a été adoptée également pour ces systèmes, en appliquant la relation de Gibbs-Duhem (annexe 5). L'objectif de la réconciliation ici n'est pas d'enrichir la base en informations expérimentales mais de vérifier la cohérence des données utilisées pour l'identification (en particulier celles des coefficients d'activité des électrolytes).

Tableau V.4.a. Base de données expérimentales pour différents électrolytes (1-1) en solution aqueuse à 25°C.

Electrolytes 1-1	Propriétés thermodynamiques étudiées	Nombre total de données expérimentales	Domaine de concentration (moles.kg ⁻¹)	Références
HBr	a_w, ϕ	46	0-11	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	46	0-11	(a), (b)
HCl	a_w, ϕ	89	0-16	(a), (b), (f)
	$\gamma_m^\pm$	105	0-16	(a), (c), (d)
HClO ₄	a_w, ϕ	74	0-16	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	74	0-16	(a), (b)
HI	a_w, ϕ	52	0-10	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	52	0-10	(a), (b)
HNO ₃	a_w, ϕ	70	0-28	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	70	0-28	(a), (b)
KCl	a_w, ϕ	74	0-6	(a), (b), (h)
	$\gamma_m^\pm$	74	0-6	(a), (b), (h)
KBr	a_w, ϕ	51	0-5,5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	51	0-5,5	(a), (b)
KNO ₃	a_w, ϕ	44	0-3,5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	44	0-3,5	(a), (b)
KOH	a_w, ϕ	78	0-20	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	78	0-20	(a), (b)
K-Acétate	a_w, ϕ	25	0-3,5	(b)
	$\gamma_m^\pm$	25	0-3,5	(b)
KH-Malonate	a_w, ϕ	50	0-5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	50	0-5	(a), (b)
KH-Succinate	a_w, ϕ	48	0-4,5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	48	0-4,5	(a), (b)
LiCl	a_w, ϕ	97	0-20	(a), (b), (f)
	$\gamma_m^\pm$	82	0-20	(a), (b)
LiBr	a_w, ϕ	82	0-20	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	82	0-20	(a), (b)
LiClO ₄	a_w, ϕ	47	0-4,5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	47	0-4,5	(a), (b)
LiI	a_w, ϕ	42	0-3	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	42	0-3	(a), (b)
LiNO ₃	a_w, ϕ	75	0-20	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	75	0-20	(a), (b)
LiOH	a_w, ϕ	47	0-5	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	47	0-5	(a), (b)
Li-Acétate	a_w, ϕ	26	0-4	(a)
	$\gamma_m^\pm$	26	0-4	(b)
NaBr	a_w, ϕ	53	0-9	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	53	0-9	(a), (b)

Tableau V.4.a. (Suite)

Electrolytes 1-1	Propriétés thermodynamiques étudiées	Nombre total de données expérimentales	Domaine de concentration (moles.kg ⁻¹)	Références
NaCl	a_w, ϕ	92	0-6,14	(a), (b), (f)
	$\gamma_m^\pm$	86	0-6,14	(a), (b), (h)
NaClO ₄	a_w, ϕ	54	0-6	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	54	0-6	(a), (b)
NaI	a_w, ϕ	55	0-12	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	55	0-12	(a), (b)
NaNO ₃	a_w, ϕ	58	0-10,83	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	58	0-10,83	(a), (b)
NaOH	a_w, ϕ	91	0-29	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	91	0-29	(a), (b)
Na-Acétate	a_w, ϕ	69	0-15,2	(a), (b), (e)
	$\gamma_m^\pm$	69	0-15,2	(a), (b), (e)
Na-Formate	a_w, ϕ	68	0-14,7	(a), (b), (e)
	$\gamma_m^\pm$	44	0-14,7	(a), (b), (e)
		24		
NH ₄ Cl	a_w, ϕ	56	0-7,4	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	56	0-7,4	(a), (b)
NH ₄ ClO ₄	a_w, ϕ	23	0-2,1	(b)
	$\gamma_m^\pm$	23	0-2,1	(b)
NH ₄ NO ₃	a_w, ϕ	88	0-25,95	(a), (b)
	$\gamma_m^\pm$	88	0-25,95	(a), (b)

Tableau V.4.b. Base de données expérimentales pour différents électrolytes (1-2) en solution aqueuse à 25°C.

Electrolytes 1-2	Propriétés thermodynamiques étudiées	Nombre total de données expérimentales	Domaine de concentration (moles.kg ⁻¹)	Références
(NH ₄) ₂ SO ₄	a_w, ϕ	42	0-5,5	(a), (g)
	$\gamma_m^\pm$	20	0-4	(a)
H ₂ SO ₄	a_w, ϕ	38	0-23	(a)
	$\gamma_m^\pm$	44	0-23	(a)
Li ₂ SO ₄	a_w, ϕ	33	0-3	(a), (g)
	$\gamma_m^\pm$	18	0-3	(a)
Na ₂ SO ₄	a_w, ϕ	34	0-4	(a), (g)
	$\gamma_m^\pm$	20	0-4	(h)

Tableau V.4.c. Base de données expérimentales pour différents électrolytes (2-1) en solution aqueuse à 25°C.

Electrolytes 2-1	Propriétés thermodynamiques étudiées	Nombre total de données expérimentales	Domaine de concentration (moles.kg ⁻¹)	Références
Ca(ClO ₄) ₂	a_w, ϕ	23	0-6	(a)
	$\gamma_m^\pm$	24	0-6	(a)
Ca(NO ₃) ₂	a_w, ϕ	24	0-6	(a)
	$\gamma_m^\pm$	24	0-6	(a)
CaBr ₂	a_w, ϕ	24	0-6	(a)
	$\gamma_m^\pm$	24	0-6	(a)
CaCl ₂	a_w, ϕ	32	0-10	(a)
	$\gamma_m^\pm$	32	0-10	(a)
Mg(ClO ₄) ₂	a_w, ϕ	20	0-4	(a)
	$\gamma_m^\pm$	20	0-4	(a)
MgI ₂	a_w, ϕ	22	0-5	(a)
	$\gamma_m^\pm$	22	0-5	(a)
Mg(NO ₃) ₂	a_w, ϕ	22	0-5	(a)
	$\gamma_m^\pm$	22	0-5	(a)
MgBr ₂	a_w, ϕ	22	0-5	(a)
	$\gamma_m^\pm$	22	0-5	(a)
MgCl ₂	a_w, ϕ	22	0-5	(a)
	$\gamma_m^\pm$	22	0-5	(a)

Tableau V.4.d. Base de données expérimentales pour différents électrolytes (2-2) en solution aqueuse à 25°C.

Electrolytes 2:2	Propriétés thermodynamiques étudiées	Nombre total de données expérimentales	Domaine de concentration (moles.kg ⁻¹)	Références
MgSO ₄	a_w, ϕ	35	0-3	(a), (g)
	$\gamma_m^\pm$	18	0-3	(a)
MnSO ₄	a_w, ϕ	39	0-4,5	(a), (g)
	$\gamma_m^\pm$	20	0-4	(a)
ZnSO ₄	a_w, ϕ	19	0-3,5	(a)
	$\gamma_m^\pm$	19	0-3,5	(a)

^(a) Robinson et Stokes (1955) ; ^(b) Hamer et Wu (1972) ; ^(c) Perry *et al.* (1984) ; ^(d) Zemaitis *et al.* (1986) ; ^(e) Bonner (1988) ; ^(f) El Guendouzi *et al.* (2001) ; ^(g) El Guendouzi *et al.* (2003) ; ^(h) Wilczek-Vera et Vera (2005).

II.2.2. Paramètres non ajustables du modèle

L'ensemble de ces paramètres a déjà été détaillé dans le chapitre III (constante diélectrique, masse molaire moyenne du solvant, distance minimale entre deux ions,...). Nous mentionnerons ici, seulement les données qui ont été utilisées concernant les paramètres de structure, les paramètres d'interaction entre les ions et les groupements fonctionnels des molécules organiques.

II.2.2.1. Paramètres de structure des ions R_k et Q_k

Il n'existe pas de valeurs de paramètres de structures relatives aux ions figurant dans la table UNIFAC. Pour cela, nous avons utilisé les paramètres calculés par Achard (1992), à partir des valeurs de rayons cristallins r_c à 0 K, fournis dans la littérature.

Tout comme pour les sucres et les polyols, le modèle prend en compte la taille totale du groupement hydraté en ajoutant la contribution des molécules d'eau impliquées dans la solvation (relations III.61 et III.62).

Les valeurs de r_c (Å) ainsi que les paramètres R_k et Q_k de quelques ions, utilisés dans cette étude, sont reportées dans le tableau V.5. Chaque ion issu de la dissociation d'un acide ou d'une base est considéré à lui seul comme un groupe fonctionnel.

Tableau V.5. Rayon cristallin (r_c) et paramètres de structures (R_k et Q_k) de quelques ions. (Achard, 1992).

Ions	r_c (Å) 0 K	R_k	Q_k
Na ⁺	0,97	0,1517	0,2847
K ⁺	1,33	0,3910	0,5350
Li ⁺	0,68	0,0523	0,1399
NH ₄ ⁺	1,43	0,4862	0,6190
Mg ²⁺	0,66	0,0478	0,1319
Ca ²⁺	0,99	0,1613	0,2967
Cl ⁻	1,81	0,9860	0,9917
F ⁻	1,33	0,3912	0,5354
I ⁻	2,20	1,7706	1,4651
Br ⁻	1,96	1,2520	1,1629
ClO ₄ ⁻	2,40	2,2987	1,7436
OH ⁻	1,33	0,3912	0,5354
NO ₃ ⁻	1,79	0,9537	0,9699
SO ₄ ²⁻	2,58	2,8557	2,0149

II.2.2.2. Paramètres d'interactions entre les ions et les groupements fonctionnels des molécules organiques

Pour que le modèle puisse s'appliquer aux solutions électrolytiques contenant à la fois des espèces chargées et des molécules organiques neutres, il est nécessaire de disposer de paramètres d'interactions entre les ions et les groupes fonctionnels issus de la décomposition structurale des molécules organiques présentes dans chaque mélange.

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur les paramètres d'interaction ion-groupement fonctionnel identifiés par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994b) à partir de données expérimentales relatives à des systèmes ternaires {eau - solvant organique - électrolyte} ; ces données sont publiées dans différentes sources bibliographiques, telle que l'ouvrage de Ohe (1991).

Nous avons déjà décrit (chapitre III) la manière avec laquelle Achard a procédé à l'identification de ces paramètres. Nous rappelons seulement que ces paramètres sont ceux qui interviennent entre les ions et les groupements fonctionnels CH, OH et CH₃OH des alcools (méthanol, éthanol, propanol1 et propanol2). Nous reportons dans le tableau V.6 l'ensemble de ces paramètres.

Tableau V.6. Paramètres d'interaction u_{ik} entre les ions et les groupes CH, OH et CH₃OH obtenus par identification (Achard, 1992).

u_{ik} (K)	CH	OH	CH ₃ OH
Na ⁺	1381,0	829,0	453,5
K ⁺	1169,6	1050,4	691,4
NH ₄ ⁺	1469,8	667,8	410,7
Li ⁺	2500,0	68,1	-172,1
Ca ²⁺	1616,9	-353,2	-3320,8
Co ⁺	ND	ND	-3229,7
Cl ⁻	2500,0	-913,2	-932,0
Br ⁻	2500,0	-995,3	-853,4
F ⁻	ND	ND	-1241,7
NO ₃ ⁻	2500,0	-541,9	-339,5
Mg ²⁺	1791,2	-203,7	ND
SO ₄ ²⁻	2500,0	-1201,9	ND
Ba ²⁺	1600,0	-300,0	ND
Sr ²⁺	1019,0	309,0	ND

ND: données non disponibles.

II.2.3. Résultats de l'identification

II.2.3.1. Les constantes n et K

Les valeurs des nombres d'hydratation et des constantes d'équilibre d'hydratation des ions, identifiées pour les systèmes binaires eau-électrolyte, à 25°C, sont regroupées dans le tableau V.7.

Tableau V.7. Nombre d'hydratation et constante d'équilibre d'hydratation des ions obtenues par identification, à 25°C.

Cations	n	K	Anions	n	K
H ⁺	3,05	488,36	Cl ⁻	1,47	0,62
Li ⁺	3,02	922,60	Br ⁻	1,09	3000,0
Na ⁺	1,27	2000,00	I ⁻	1,85	19,18
K ⁺	0,35	1000,00	NO ₃ ⁻	1,20	2,50
NH ₄ ⁺	2,99	2,43	OH ⁻	2,20	38,23
Ca ²⁺	6,40	9500,00	ClO ₄ ⁻	1,05	452,77
Mg ²⁺	6,70	4000,00	SO ₄ ²⁻	0,00	0,00
			-COO ⁻	3,60	7,98
			HCOO ⁻	4,38	2,45

II.2.3.2. Les paramètres d'interactions ion-eau

Dans le cas des solutions électrolytiques, nous avons identifié les énergies d'interaction entre chaque ion et les molécules d'eau qui l'entourent. Ainsi, pour un électrolyte donné tel que le NaCl, nous identifions deux paramètres $u_{c,w}$ et $u_{a,w}$; ces derniers sont par la suite utilisés pour calculer les paramètres d'interaction ion-eau ($a_{i,w}$) en appliquant la relation III.63. Le tableaux V.8 regroupe les résultats de l'identification de $u_{c,w}$ et $u_{a,w}$.

Tableau V.8. Paramètres d'interaction $u_{i,w}$ obtenus par identification, à 25°C.

Cations	$u_{c,w}$ (K)	Anions	$u_{a,w}$ (K)
H ⁺	-1332,75	Cl ⁻	-826,47
Li ⁺	-1750,01	Br ⁻	-748,29
Na ⁺	-1435,06	I ⁻	-676,16
K ⁺	-1213,27	NO ₃ ⁻	1023,99
NH ₄ ⁺	611,79	OH ⁻	-919,44
Ca ²⁺	-1687,09	ClO ₄ ⁻	-581,51
Mg ²⁺	-2016,89	SO ₄ ²⁻	636,22
		-COO ⁻	659,95
		HCOO ⁻	1025,06

II.2.3.3. Les paramètres d'interactions ion-ion

Comme précédemment, nous avons identifié pour quelques ions, les valeurs des énergies d'interaction u_{ij} (tableau V.9), afin d'améliorer la représentation des propriétés d'activité dans certains mélanges. Les u_{ij} identifiés sont ensuite utilisés dans la relation III.63 pour le calcul des a_{ij} .

Tableau V.9. Paramètres d'interaction u_{ij} obtenus par identification, à 25°C.

Electrolytes	u_{ij} (K)	Electrolytes	u_{ij} (K)
HCl	0	MgSO ₄	-1237,44
HBr	0	NaCl	-1514,58
HI	0	NaBr	-1032,2
HNO ₃	548,97	NaI	0
HClO ₄	0	NaNO ₃	-286,73
H ₂ SO ₄	0	NaOH	-1298,03
H-Acétate	0	NaClO ₄	-1563,69
LiCl	0	Na ₂ SO ₄	-566,23
LiBr	0	Na-Acétate	0
LiI	0	Na-Formate	0
LiNO ₃	0	KCl	-1575,2
LiClO ₄	0	KBr	-1541,08
Li ₂ SO ₄	-855,45	KI	-1457,37
Li-Acétate	-1207,24	KNO ₃	-345,02
Ca(Cl) ₂	0	K ₂ SO ₄	0
Ca(Br) ₂	-883,21	KOH	0
Ca(ClO ₄) ₂	0	K-Acétate	2399,33
		NH ₄ ClO ₄	-484,66

Les résultats obtenus par l'identification des paramètres n , K , $u_{i,w}$ et u_{ij} sur les données d'activité de l'eau a_w et les valeurs de coefficient d'activité de l'électrolyte $\gamma_{\pm}$ dans des mélanges binaires eau-électrolyte, sur de larges domaines de concentration, sont illustrés sur les figures V.2 à V.17.

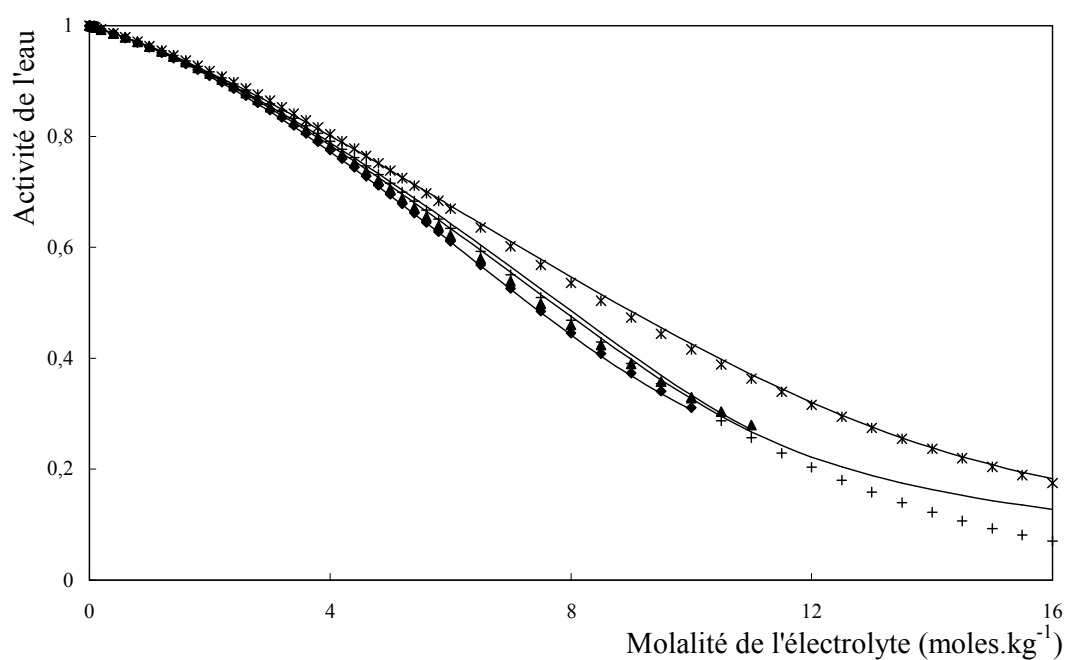


Figure V.2. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (1-1) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-HBr); $\blacklozenge$, (eau- HI) ; $*$, (eau- HCl) ; $+$, (eau- HClO₄) ; — modèle.

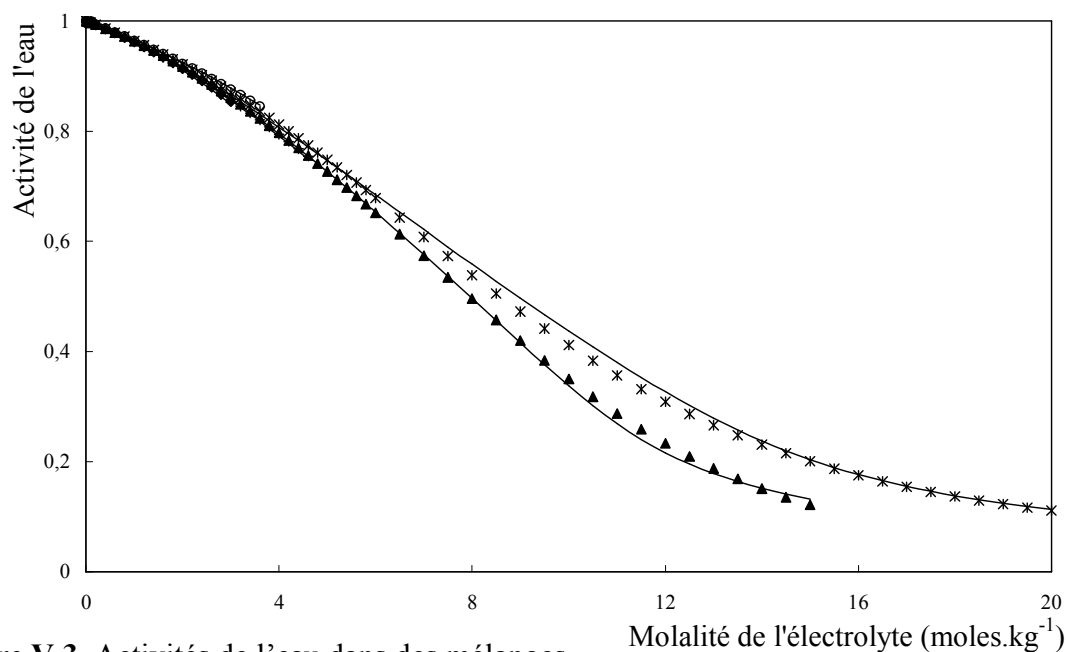


Figure V.3. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (1-1) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-LiBr); $\blacklozenge$, (eau- LiI) ; $*$, (eau- LiCl) ; $+$, (eau- LiClO₄) ; $\circ$, (eau- Liacétate) ; — modèle.

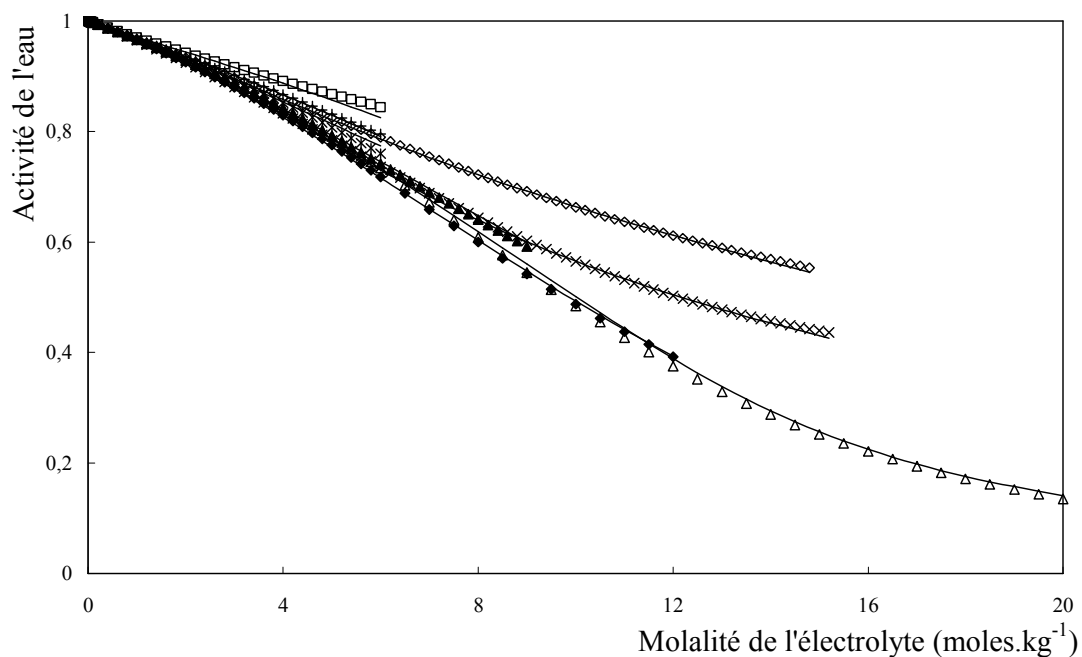


Figure V.4. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (1-1) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-NaBr); $\blacklozenge$, (eau- NaI) ; $*$, (eau- NaCl) ; $\square$, (eau- NaNO₃) ; $+$, (eau- NaClO₄) ; $\triangle$, (eau- NaOH) ; $\circ$, (eau- Naacétate) ; $\times$, (eau- Naformate) ; — modèle.

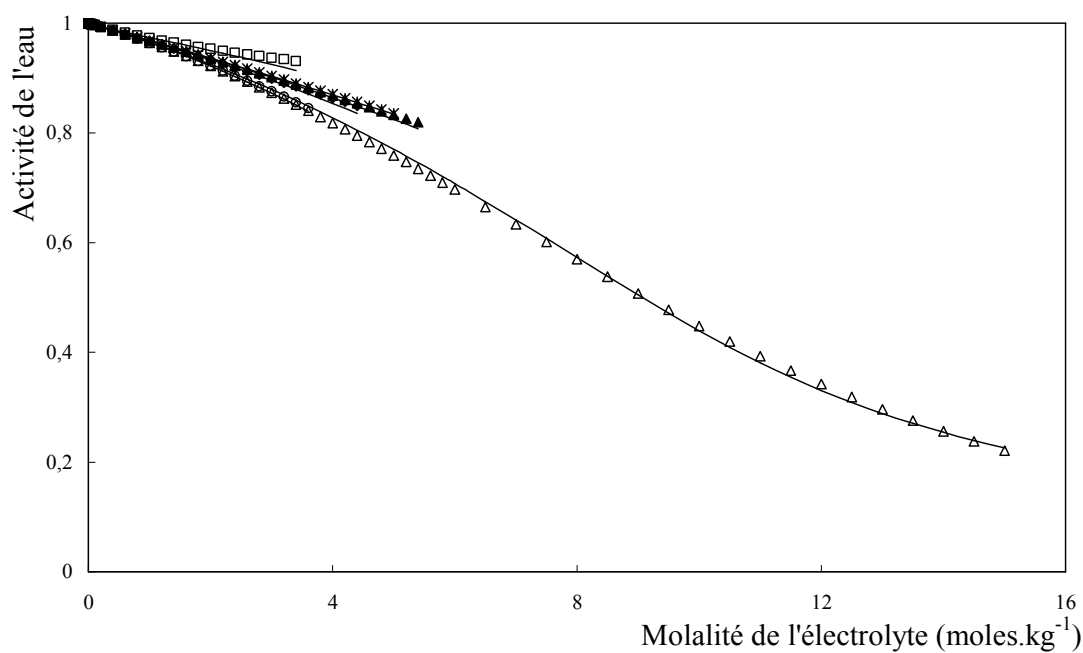


Figure V.5. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (1-1) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-KBr); $\blacklozenge$, (eau- KI) ; $*$, (eau- KCl) ; $\square$, (eau- KNO₃) ; $\triangle$, (eau- KOH) ; $\circ$, (eau- Kacétate) ; — modèle.

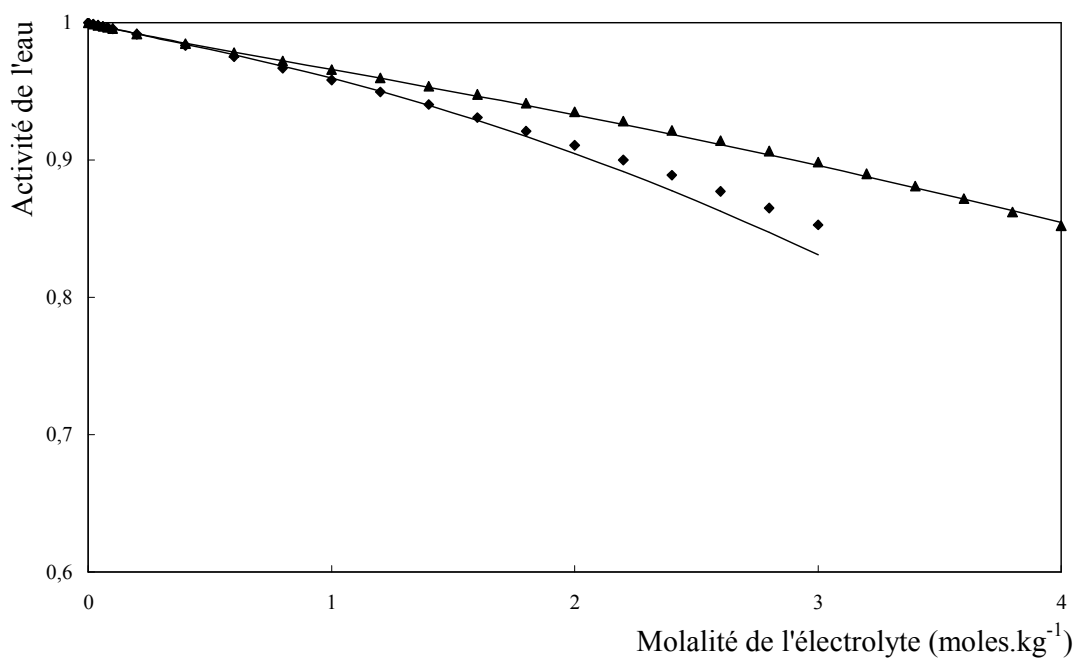


Figure V.6. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (1-2) à 298,15K :
 ▲, (eau- Na_2SO_4) ; ◆, (eau- Li_2SO_4) ; — modèle.

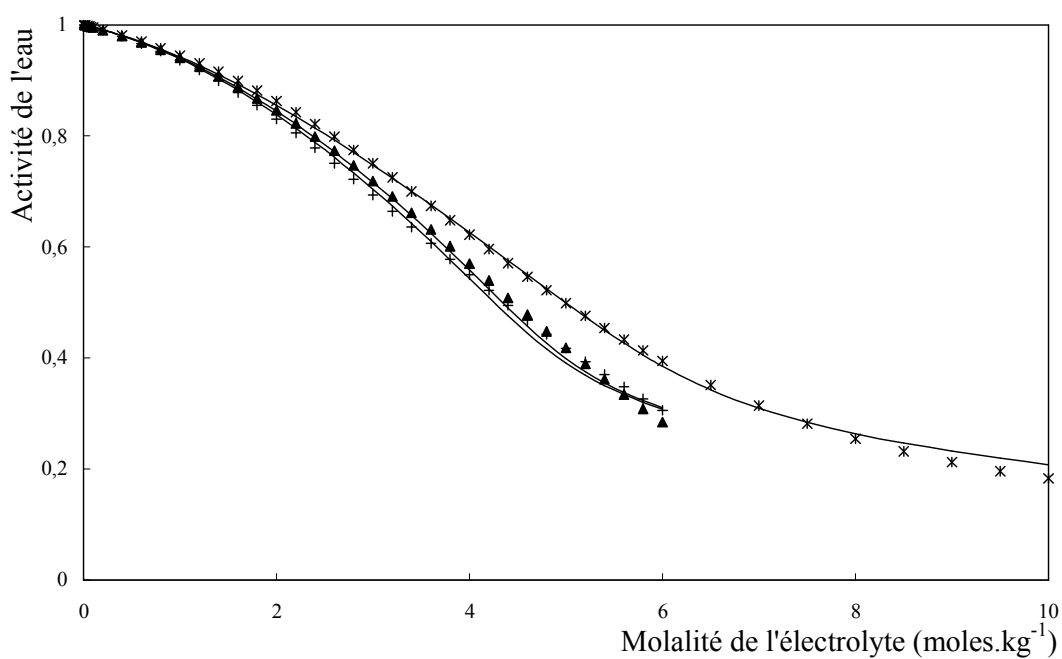


Figure V.7. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (2-1) à 298,15K :
 ▲, (eau- CaBr_2) ; *, (eau- CaCl_2) ; +, (eau- $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) ; — modèle.

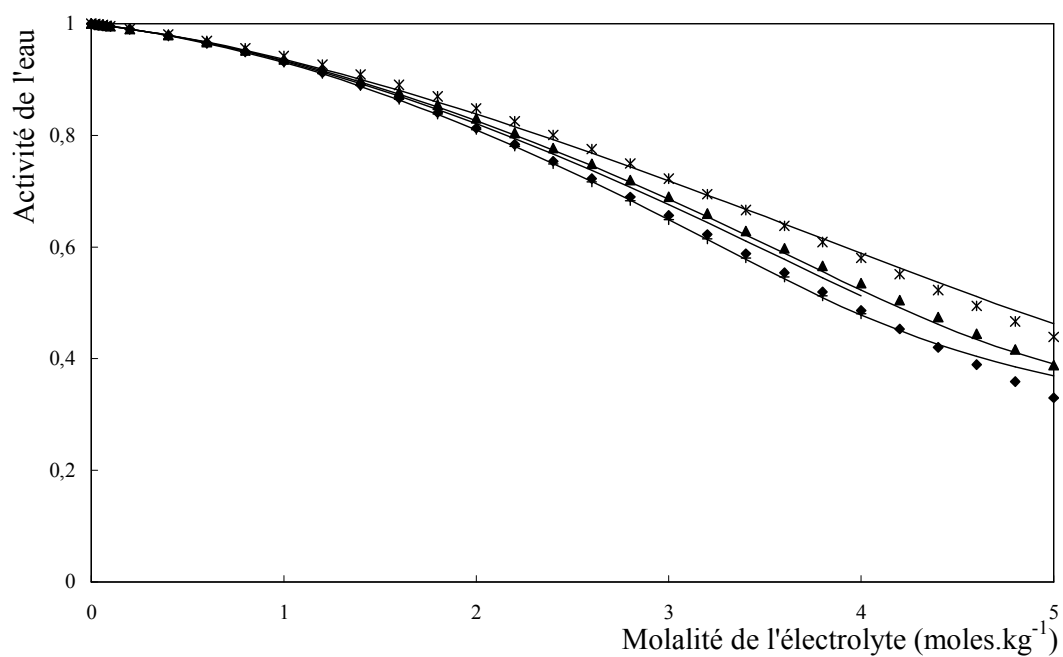


Figure V.8. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (2-1) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-MgBr₂) ; *, (eau- MgCl₂) ; +, (eau- Mg(ClO₄)₂) ; $\blacklozenge$, (eau-MgI₂) ; — modèle.

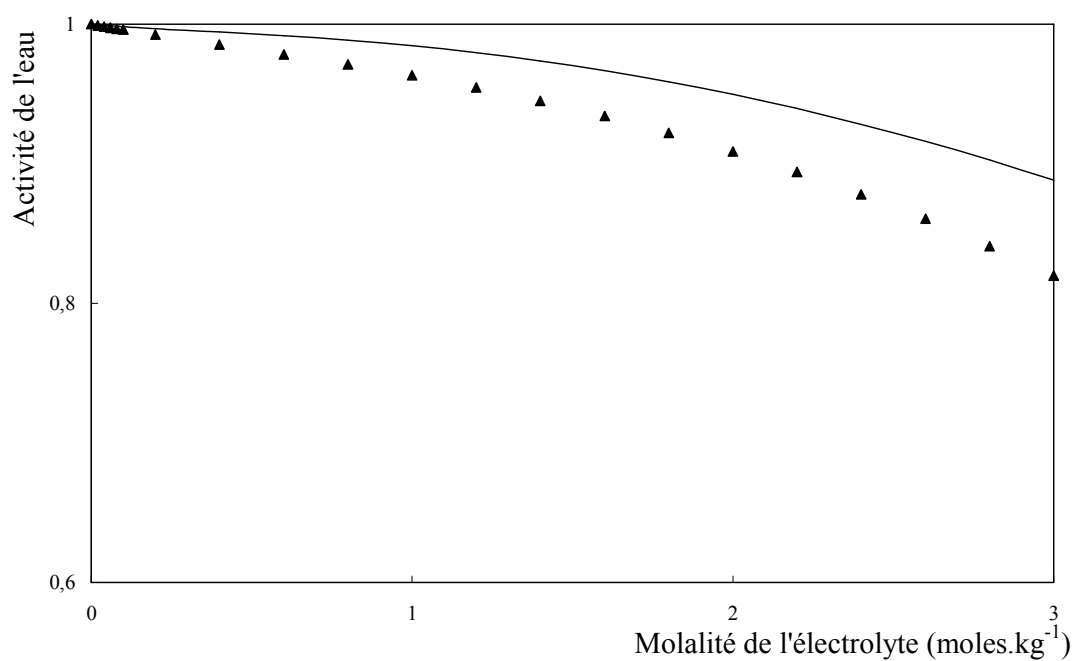


Figure V.9. Activités de l'eau dans des mélanges binaires eau-électrolyte (2-2) à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-MgSO₄) ; — modèle.

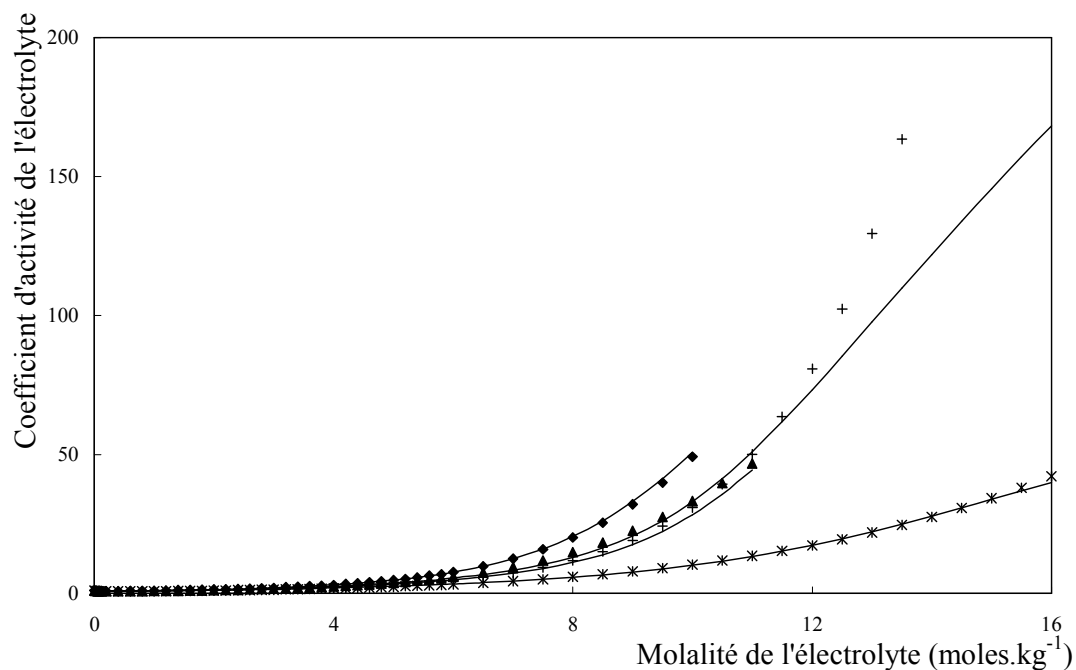


Figure V.10. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (1-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-HBr); $\blacklozenge$, (eau- HI) ; $*$, (eau- HCl) ; $+$, (eau- HClO₄) ; — modèle.

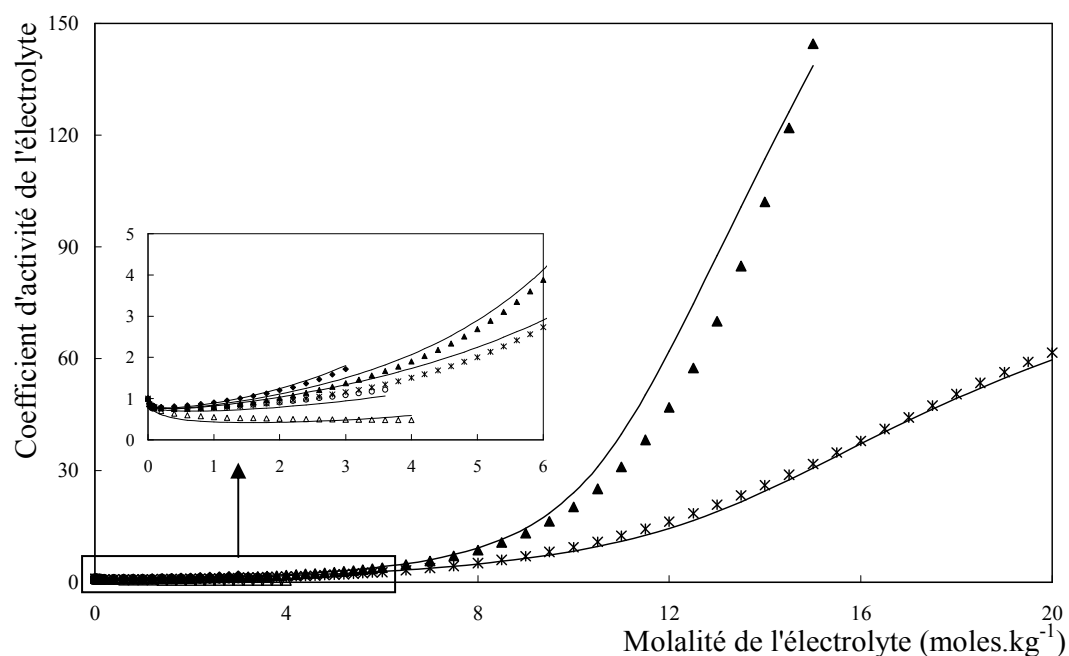


Figure V.11. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (1-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-LiBr); $\blacklozenge$, (eau- LiI) ; $*$, (eau- LiCl) ; $\triangle$, (eau- LiOH) ; $+$, (eau- LiClO₄) ; $\circ$, (eau- Liacétate) ; — modèle.

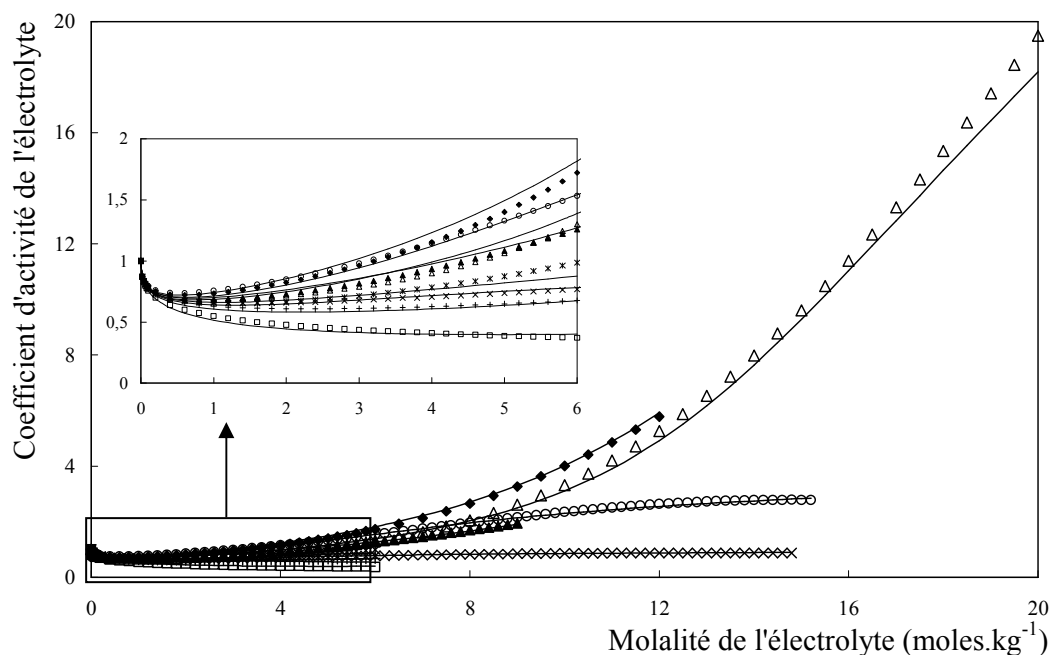


Figure V.12. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (1-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : ▲, (eau-NaBr); ◆, (eau- NaI) ; * , (eau- NaCl) ; □, (eau- NaNO₃) ; +, (eau- NaClO₄) ; △, (eau- NaOH) ; ○, (eau- Naacétate) ; ×, (eau- Naformate) ; — modèle.

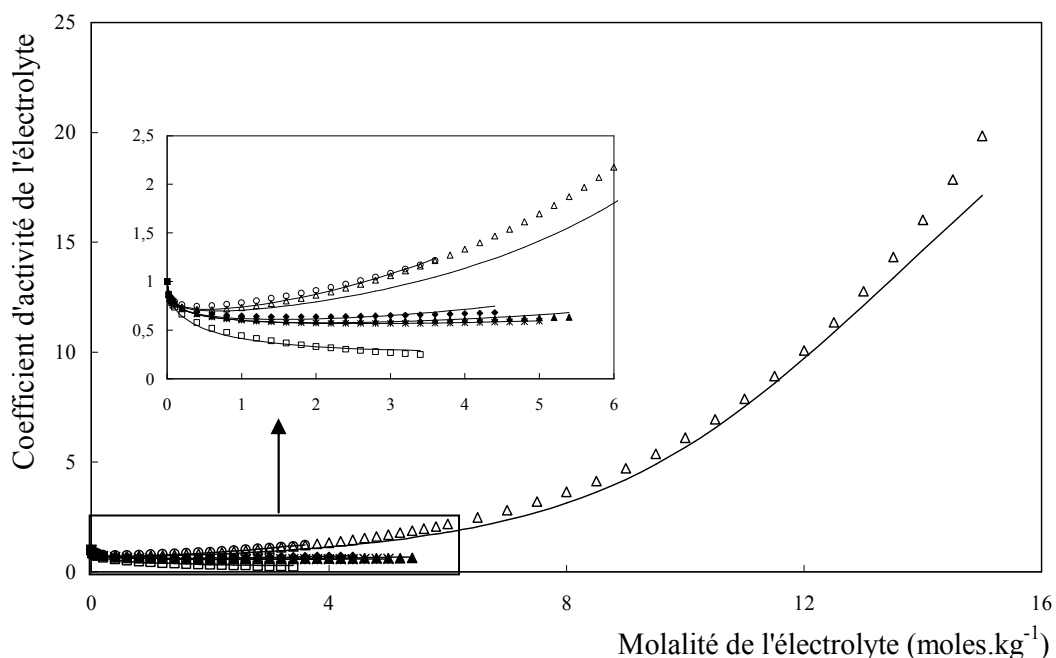


Figure V.13. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (1-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : ▲, (eau-KBr); ◆, (eau- KI) ; * , (eau- KCl) ; □, (eau- KNO₃) ; △, (eau- KOH) ; ○, (eau-Kacétate) ; — modèle.

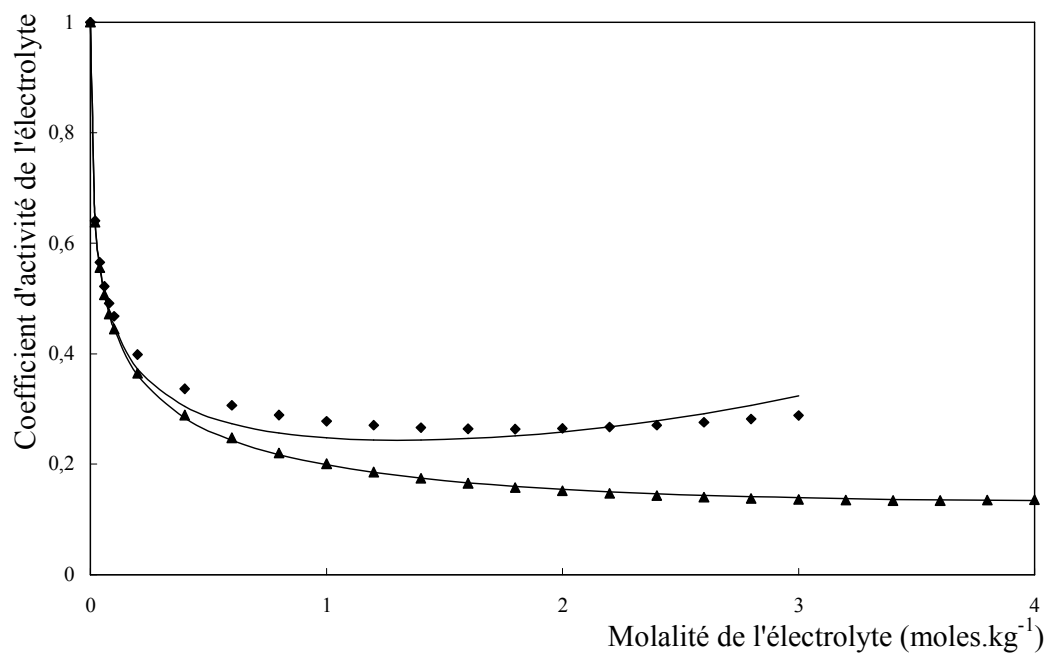


Figure V.14. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (1-2) dans des solutions aqueuses à 298,15K : ▲, (eau- Na_2SO_4); ◆, (eau- Li_2SO_4) ; — modèle.

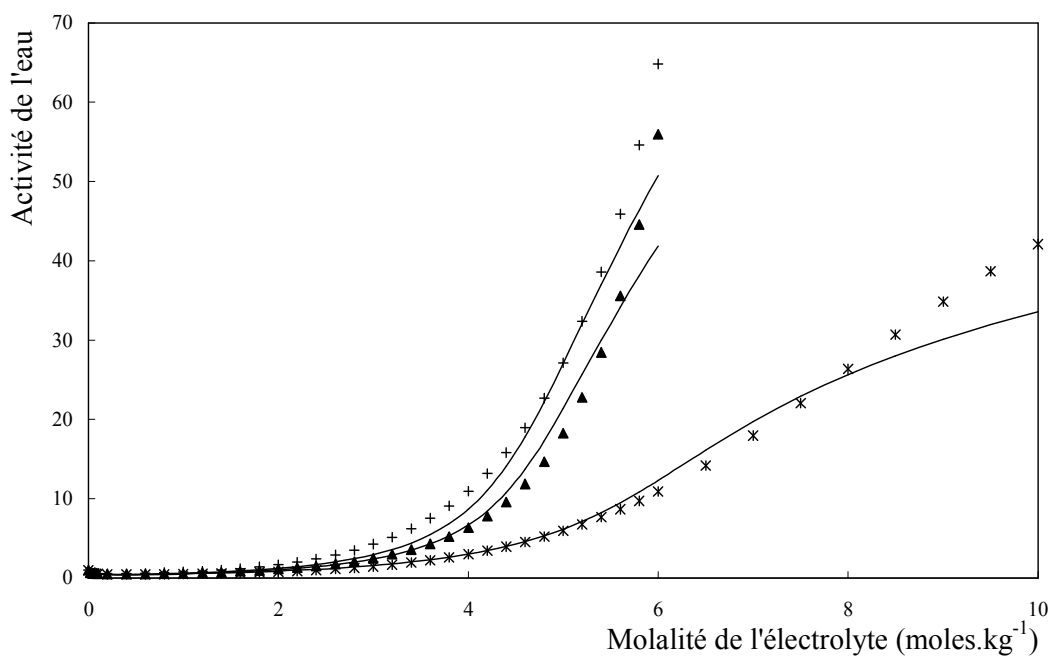


Figure V.15. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (2-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : ▲, (eau- CaBr_2) ; *, (eau- CaCl_2) ; +, (eau- $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$) ; — modèle.

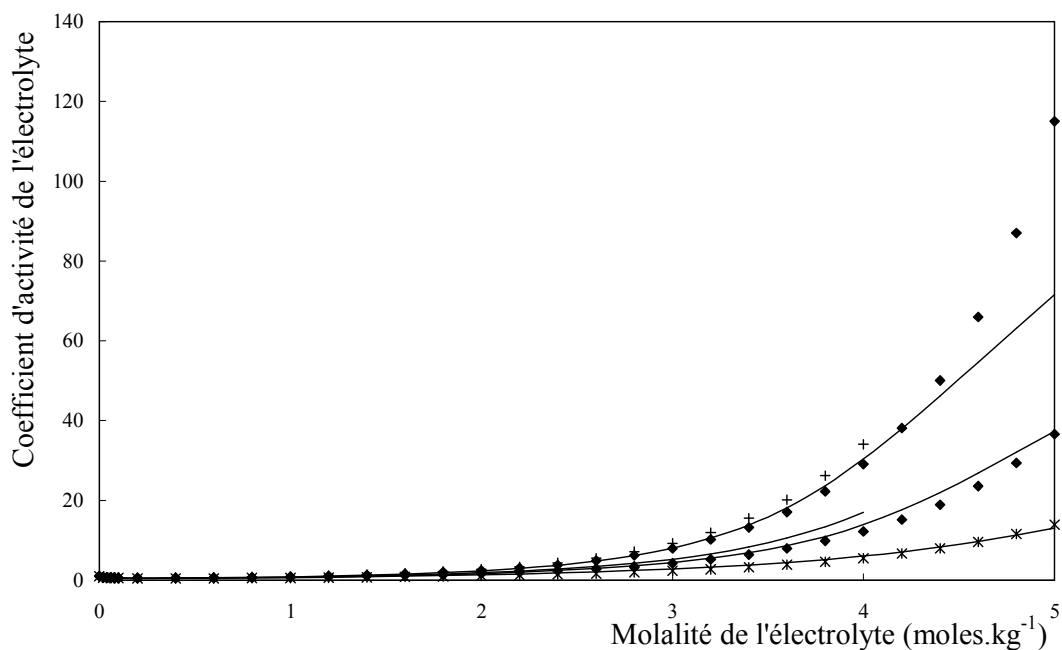


Figure V.16. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (2-1) dans des solutions aqueuses à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-MgBr₂) ; $*$, (eau- MgCl₂) ; +, (eau- Mg(ClO₄)₂) ; $\blacklozenge$, (eau-MgI₂) ; — modèle.

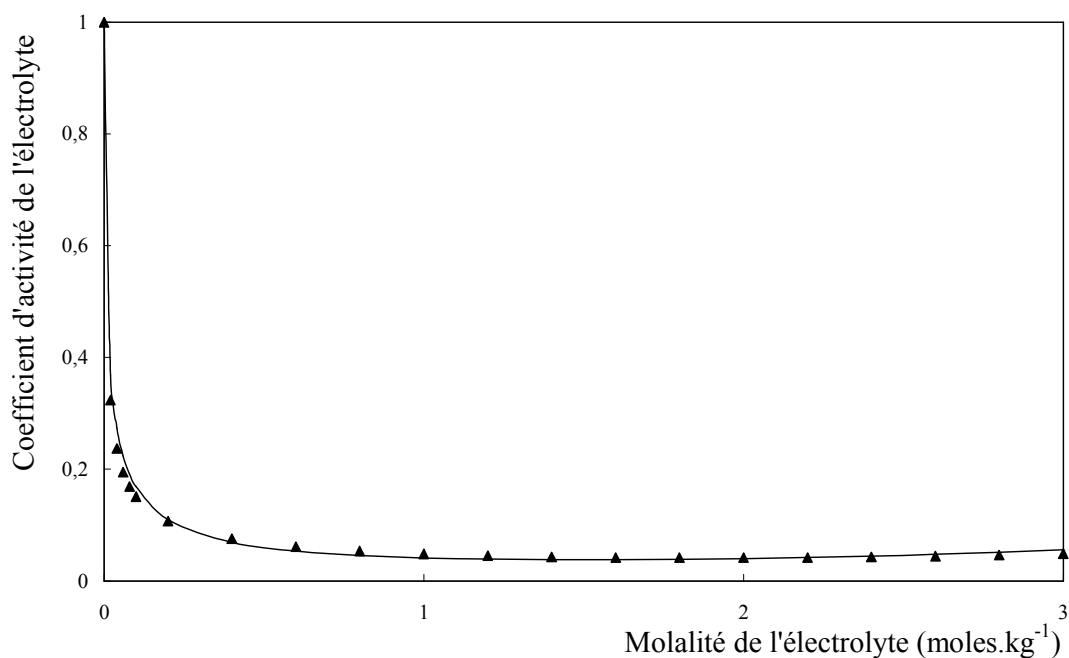


Figure V.17. Coefficients d'activité molal de l'électrolyte (2-2) dans des solutions aqueuses à 298,15K : $\blacktriangle$, (eau-MgSO₄) ; — modèle.

II.2.3.4. Discussion

II.2.3.4.1. Concernant les paramètres identifiés

D'après le tableau V.7, nous pouvons remarquer, que les nombres d'hydratation des cations H^+ et Li^+ , obtenus par identification sont proches de ceux données par Achard (1992) et Chen *et al.* (1999) avec une valeur voisine de 3. Concernant l'ion K^+ , le nombre d'hydratation identifié est proche de 0, ce qui correspond à la valeur donnée par Chen *et al.* (1999) pour cet ion ; celle-ci est toutefois différente de celle donnée par Achard (1992) ($n = 2,9$). L'identification du nombre d'hydratation de l'ion Na^+ ne donne pas une valeur proche de 3 comme l'indiquent Achard (1992) et Chen *et al.* (1999) ; elle est égale à 1,27.

Nous constatons aussi, d'après le tableau V.7, que l'hydratation des cations est plus importante que celle des anions ; ces derniers présentent des nombres d'hydratation allant de 0 à 1, à part les ions OH^- et COO^- qui ont des nombres d'hydratation plus élevés ($n = 2,2$ pour OH^- et $n = 3,6$ pour COO^-). Ceci rejoint globalement ce qui a été dit par certains auteurs concernant la faible hydratation des anions.

Enfin, nous remarquons également que l'hydratation des cations bivalents est beaucoup plus importante que celle des cations monovalents ($n = 6,4$ pour Ca^{2+} et $n = 6$ pour Mg^{2+}). Les valeurs identifiées sont très proches de celles données par Chen *et al.* (1999) pour les deux cations ($n = 6$ pour Ca^{2+} et Mg^{2+}). Ceci est normal puisque plus il y a de charges électriques autour des espèces, plus leur interaction avec les molécules d'eau est importante.

II.2.3.4.2. Concernant les propriétés d'activité

En premier lieu, il faut souligner que le modèle de solvation variable permet d'étendre considérablement le domaine de validité des prédictions puisque certaines simulations vont jusqu'à 20 moles.kg⁻¹.

L'évolution des valeurs de l'activité de l'eau et du coefficient d'activité de l'électrolyte, calculées par le programme d'identification, pour des mélanges binaires eau-électrolyte monovalent (1-1), à 25°C, montre une très bonne adéquation avec les données expérimentales, sur toute la gamme des concentrations (figures V.2 à V.5 et figures V.10 à

V.13), sauf pour le mélange eau-LiBr et eau-HClO₄ où nous observons un écart entre les données expérimentales et calculées des coefficients d'activité de chacun des électrolytes. Cet écart peut être dû au fait que les données fournies sur ces coefficients d'activité sont très élevées, surtout aux fortes concentrations ($\gamma_{\text{LiBr}} = 144$ à une concentration de 15 moles.kg⁻¹ et $\gamma_{\text{HClO}_4} = 499$ à 16 moles.kg⁻¹), ce qui traduit une forte non idéalité du mélange dans cette gamme de concentration ; la correction apportée par le modèle devient donc très importante.

Nous remarquons également, concernant les systèmes eau-électrolyte (1-1), que l'identification des paramètres d'interaction entre les ions H⁺ et les anions ainsi que les ions Li⁺ et les anions a rarement été nécessaire. Ceci a cependant été le cas pour les ions Na⁺ et K⁺.

Pour les électrolytes (1-2), l'application du modèle à la représentation des propriétés d'activité des deux systèmes eau-Na₂SO₄ et eau-Li₂SO₄ semble satisfaisante. Cependant, il a été nécessaire d'ajuster, pour ces deux systèmes, les paramètres d'interaction ion-ion pour améliorer la représentation. Concernant les systèmes eau-électrolyte (2-1), nous constatons qu'il y a une bonne représentation de leurs propriétés d'activité à des concentrations inférieures à 6 moles.kg⁻¹. Au-delà de cet intervalle, des écarts sont observés entre les données expérimentales et les valeurs calculées et la correction par le modèle devient importante. Ceci s'explique par le fait que dans ces mélanges, les valeurs des coefficients d'activité des électrolytes augmentent rapidement avec la force ionique et atteignent très vite des valeurs considérables ($\gamma_{\text{MgI}_2} = 115$ pour 5 moles.kg⁻¹).

Pour les systèmes eau-électrolyte (2-2), nous n'avons reporté que les données expérimentales et les valeurs calculées de l'activité de l'eau et du coefficient d'activité de l'électrolyte dans le mélange eau-MgSO₄ à 25°C sur les figures V.9 et V.17 ; il s'agit du seul système pour lequel les données expérimentales n'étaient pas assez nombreuses.

II.3. REPRESENTATION DE L'ACTIVITE DE L'EAU DANS DES MELANGES TERNAIRES

Le modèle a été appliqué, à titre d'exemple, à des solutions d'électrolytes mixtes et à des mélanges contenant à la fois des composés neutres et des électrolytes.

II.3.1. Solutions d'électrolytes mixtes

Dans le tableau V.10, nous avons regroupé les valeurs expérimentales et prédites de l'activité de l'eau dans des mélanges ternaires eau-NaCl-KCl, à 45°C, et eau-NaCl-MgCl₂, à 25°C. Pour chiffrer la performance du modèle nous avons déterminé, à chaque fois, les écarts relatifs moyens (relations IV.9 et IV.10) entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle.

Tableau V.10. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans des solutions ternaires eau-NaCl-KCl à 45°C (Flesia *et al.*, 1997) et eau-NaCl-MgCl₂ à 25°C (Dinane et Mounir, 2003).

Eau (1) + NaCl (2) + KCl (3)				Eau (1) + NaCl (2) + Mg(Cl) ₂ (3)			
m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc	m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc
1,602	3,212	0,835	0,838	0,3	0,1	0,985	0,985
0,691	1,385	0,932	0,932	0,6	0,2	0,970	0,968
0,376	0,753	0,964	0,964	1,2	0,4	0,935	0,930
1,171	2,347	0,882	0,883	1,8	0,6	0,894	0,884
1,402	2,811	0,856	0,859	2,4	0,8	0,848	0,834
0,937	1,878	0,906	0,907	3,0	1,0	0,796	0,780
$\bar{E}$ (%)				0,14			
				0,92			

Pour les deux systèmes étudiés, nous remarquons que les écarts relatifs moyens ($\bar{E}$) entre les données expérimentales d'activité de l'eau et les valeurs estimées par le modèle sont faibles (0,14 % et 0,92 %) ; les résultats du calcul sont totalement prédictifs, étant donné que le calcul de l'activité de l'eau, par le modèle, dans les deux mélanges, n'a pas nécessité de données expérimentales relatives à ces systèmes et que nous avons utilisé uniquement les paramètres identifiés n et K des ions issus de la dissociation des électrolytes NaCl et KCl, ainsi que les $u_{i,w}$. La difficulté de prédiction serait plus importante si nous étions amenés à appliquer le modèle de Chen, étant donné que ce dernier requiert de disposer des paramètres d'interaction entre NaCl et KCl ou entre NaCl

et MgCl_2 , qui ne peuvent être déterminés qu'à partir de données expérimentales relatives au système eau- NaCl-KCl ou au système eau- NaCl-MgCl_2 . Notre modèle nécessite donc moins de paramètres que le modèle de Chen ou d'autres modèles et propose une généralisation simple aux systèmes d'électrolytes mixtes.

II.3.2. Mélanges eau-électrolyte-composé neutre

La prédiction de l'activité de l'eau dans des systèmes ternaires contenant à la fois de l'eau, comme solvant, des électrolytes et des molécules neutres (sucres, polyols) peut être très intéressante dans certains cas ; comme par exemple, dans la modélisation et le contrôle des procédés de déshydratation osmotique. Dans les exemples suivants, nous avons appliqué le modèle à ce type de systèmes. La représentation de l'activité de l'eau, par le modèle, dans ces solutions n'a nécessité que les paramètres n , K des ions et des molécules neutres ainsi que les paramètres d'interactions ion-eau $u_{i,w}$. Aucune information expérimentale relative à ces systèmes ternaires n'a été rajoutée.

Les tableaux V.11 et V.12 regroupent les valeurs expérimentales et calculées de l'activité de l'eau dans des mélanges ternaires eau-sucres- NaCl et eau-polyol- NaCl , ainsi que les écarts relatifs moyens ($\bar{E}$) obtenus pour ces systèmes.

D'après ces tableaux (V.11 et V.12), nous remarquons que les écarts relatifs moyens obtenus pour ces quatre systèmes sont plus élevés que ceux calculés pour les systèmes d'électrolytes mixtes (2,33, 1,69, 2,56 et 2,43 %). Cependant, ces écarts restent globalement faibles et indiquent que le modèle que nous utilisons peut être adopté pour représenter les propriétés d'équilibres de mélanges contenant simultanément de l'eau, des espèces chargées et des molécules neutres.

Tableau V.11. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans des solutions ternaires eau-fructose-NaCl à 45°C et eau-glucose-NaCl à 25°C (Comesaña *et al.*, 1999).

Eau (1) + fructose (2) + NaCl (3)				Eau (1) + glucose (2) + NaCl (3)			
m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc	m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc
1,0054	0,497	0,967	0,963	1,6081	0,509	0,954	0,951
0,5376	1,015	0,957	0,953	0,9009	0,940	0,953	0,948
1,6379	0,514	0,956	0,948	0,6103	1,699	0,932	0,923
1,9124	0,361	0,955	0,948	2,6251	0,611	0,931	0,926
0,5190	1,373	0,943	0,939	2,0072	1,033	0,930	0,921
2,5041	0,530	0,936	0,928	1,9266	1,500	0,914	0,903
0,9344	1,463	0,934	0,928	1,6927	1,650	0,910	0,901
0,5509	1,751	0,929	0,922	1,0110	2,123	0,908	0,896
1,0110	1,822	0,923	0,907	2,8973	1,219	0,905	0,894
2,0013	1,399	0,920	0,902	3,1875	1,042	0,904	0,895
3,4973	0,436	0,918	0,909	2,5346	1,561	0,900	0,886
3,9690	1,006	0,895	0,873	0,5080	2,598	0,897	0,886
2,1828	2,177	0,890	0,862	1,9780	1,972	0,895	0,880
1,0224	2,749	0,889	0,864	1,7334	2,508	0,882	0,861
3,2476	1,706	0,888	0,858	3,2392	2,061	0,870	0,847
4,0830	1,378	0,885	0,854	0,9604	3,227	0,866	0,845
3,5637	1,926	0,876	0,840	2,5118	2,594	0,865	0,839
4,0096	1,796	0,868	0,836	2,9063	2,522	0,861	0,833
2,1689	3,006	0,864	0,823	1,0563	3,486	0,857	0,830
3,2018	2,535	0,864	0,820	2,0216	3,049	0,857	0,828
4,0565	2,104	0,863	0,821				
1,0307	3,520	0,859	0,827				
$\bar{E}$ (%)		2,33				1,69	

Tableau V.12. Activités de l'eau expérimentales (a_w exp) et prédites (a_w calc) dans des solutions ternaires eau-sorbitol-NaCl à 45°C et eau-xylitol-NaCl à 20°C (Comesaña *et al.*, 2001).

Eau (1) + sorbitol (2) + NaCl (3)				Eau (1) + xylitol (2) + NaCl (3)			
m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc	m ₂	m ₃	a _w exp	a _w calc
0,5065	0,514	0,974	0,973	0,5005	0,500	0,975	0,974
1,5064	0,508	0,958	0,954	1,5130	0,501	0,958	0,954
1,0138	1,126	0,946	0,939	1,0333	1,027	0,950	0,943
0,5228	1,501	0,940	0,939	0,5003	1,502	0,943	0,935
2,4737	0,502	0,940	0,935	2,5018	0,501	0,941	0,936
2,0026	1,030	0,933	0,923	2,0323	1,049	0,932	0,922
1,5008	1,663	0,919	0,906	1,5021	1,552	0,926	0,911
3,6357	0,507	0,917	0,912	3,5142	0,506	0,921	0,916
1,0090	2,012	0,914	0,901	1,0270	2,066	0,916	0,899
2,5093	1,524	0,908	0,890	3,0002	1,001	0,916	0,905
3,0190	1,227	0,907	0,892	2,5089	1,506	0,909	0,892
0,5022	2,502	0,905	0,891	0,5293	2,526	0,904	0,889
2,0000	2,000	0,900	0,879	2,0001	2,004	0,901	0,881
3,9075	1,053	0,898	0,881	3,9490	1,017	0,899	0,885
1,5017	2,530	0,890	0,866	3,5055	1,502	0,892	0,872
3,4686	1,537	0,890	0,868	1,5045	2,502	0,891	0,868
1,0274	3,038	0,880	0,853	3,0370	2,005	0,886	0,858
3,0296	2,166	0,878	0,848	1,0546	3,005	0,880	0,855
2,5014	2,543	0,875	0,842	2,5019	2,502	0,878	0,846
3,9078	2,042	0,869	0,834	3,9011	2,000	0,871	0,840
2,0066	3,005	0,867	0,832	2,0293	3,014	0,866	0,832
0,5028	3,580	0,864	0,839	3,5338	2,507	0,860	0,824
3,5105	2,594	0,858	0,816	0,5096	3,679	0,860	0,834
1,5668	3,535	0,852	0,815	1,5068	3,546	0,854	0,818
3,0172	3,018	0,851	0,806	3,0059	3,002	0,852	0,811
2,5280	3,501	0,840	0,794	2,5033	3,525	0,841	0,796
3,9018	3,068	0,838	0,783	3,9018	3,041	0,838	0,790
$\bar{E}$ (%)				2,56			
				2,43			

II.4. APPLICATION DU MODELE AU CALCUL DU PH DANS LES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES

Les méthodes de résolution des équilibres de dissociation décrites précédemment, ainsi que les paramètres du modèle, obtenus par identification, sont censés nous permettre de représenter une autre propriété d'équilibre telle que le pH. Notons qu'une prédiction correcte de ce paramètre indique que l'estimation des activités des ions par le modèle est efficace puisque le pH est lié à l'activité des ions H^+ (relation I.107).

Dans le tableau V.13, nous regroupons les données expérimentales et prédites par le modèle du pH dans différentes solutions aqueuses électrolytiques.

Tableau V.13. pH expérimentaux (pH exp) et calculés (pH calc) de solutions aqueuses électrolytiques à 25°C (Lide, 2003 ; Lito *et al.*, 2005).

Solution aqueuse	molalité du soluté (moles.kg ⁻¹)	pH exp	pH calc
Ac. acétique	1	2,40	2,38
	0,1	2,90	2,88
	0,01	3,40	3,39
Ac. lactique	0,1	2,40	2,44
Ac. formique	0,1	2,30	2,38
Ac. citrique	0,05	2,24	2,21
	0,01	2,62	2,62
	0,1	2,20	2,08
Ac. malique	0,1	2,20	2,22
Acide tartrique	0,1	2,20	2,04
Ac. oxalique	0,1	1,60	1,32
HCl	0,1	1,09	1,09
HCl/KCl	0,01/0,09	2,10	2,10
KH ₂ citrate	0,1	3,72	3,74
KH ₂ citrate	0,02	3,84	3,87
Ac. acétique/Na acétate	0,05/0,05	4,68	4,67
NaOH	0,01	11,94	11,95
	0,05	12,62	12,61
KOH	1	14,00	13,91
	0,1	13,00	12,89
	0,01	12,00	11,95

Nous pouvons constater à partir de ce tableau qu'il y a une bonne adéquation entre les résultats de la prédiction et les données expérimentales de pH.

Les résultats obtenus concernant le calcul du pH en plus des résultats obtenus précédemment par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a) confirment la validité du modèle et la bonne prédiction des coefficients d'activité de H^+ . Puisque ces derniers sont reliés aux coefficients d'activité des autres espèces du mélange par la relation de Gibbs-Duhem, nous pouvons penser que l'estimation des autres coefficients d'activité est correcte. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les résultats de calcul des coefficients d'activité des ions obtenus par le modèle avec des données expérimentales fournies par la littérature (Vera *et al.*, 2006b). Ces données expérimentales sont mesurées en utilisant une cellule électrochimique formée par une électrode de référence, à jonction simple, contenant une solution d'étalonnage (KCl ou NH_4Cl), et une demi-cellule sensible à l'ion sélectionné, tous les deux immergés dans la solution témoin (Vera *et al.*, 2006b). A notre connaissance, ce sont les seules données publiées à ce jour.

Les figures V.18 et V.19 illustrent les valeurs expérimentales et calculées des coefficients d'activité ioniques et moyens $\gamma_{\pm}$ obtenues pour des systèmes NaCl et NH_4Cl à 25°C.

On constate une grande similitude entre les valeurs prédites et les données expérimentales des coefficients d'activité individuels des ions, et par conséquent des coefficients d'activité moyens des électrolytes. Cette similitude permet donc de confirmer les bonnes estimations des coefficients d'activités des ions obtenues par le modèle.

Il faut souligner, que c'est la première fois que l'on compare des valeurs expérimentales des coefficients d'activité des ions Na^+ , NH_4^+ et Cl^- avec les prédictions d'un modèle. Cependant, la validité de la méthode expérimentale de mesure des coefficients d'activité des ions a été contestée et a conduit à un débat entre électrochimistes, par publications interposées (Malatesta, 2005 ; Malatesta, 2006 ; Vera et Vera, 2005 ; Vera *et al.*, 2006a), qui n'est pas encore clos. On peut cependant estimer que notre modèle apporte un peu de légitimité aux mesures effectuées par Vera.

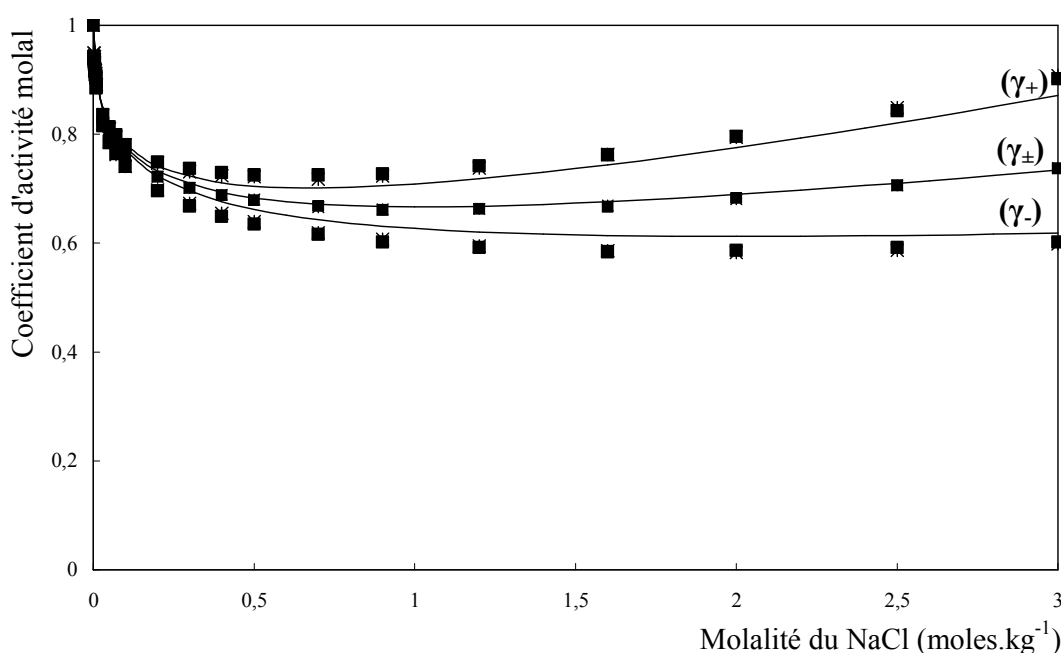


Figure V.18. Coefficients d'activité molal des ions Na^+ et Cl^- et coefficient d'activité molal moyen de l'électrolyte NaCl dans l'eau à 298,15K : ■, valeurs déterminées en utilisant une solution de KCl (4M) avec du AgCl saturé dans l'électrode de référence ; *, valeurs déterminées en utilisant une solution de NH_4Cl (2M), dans l'électrode de référence ; les valeurs de $\gamma_{\pm}$ sont obtenues par l'application de la relation II.46 ; — modèle.

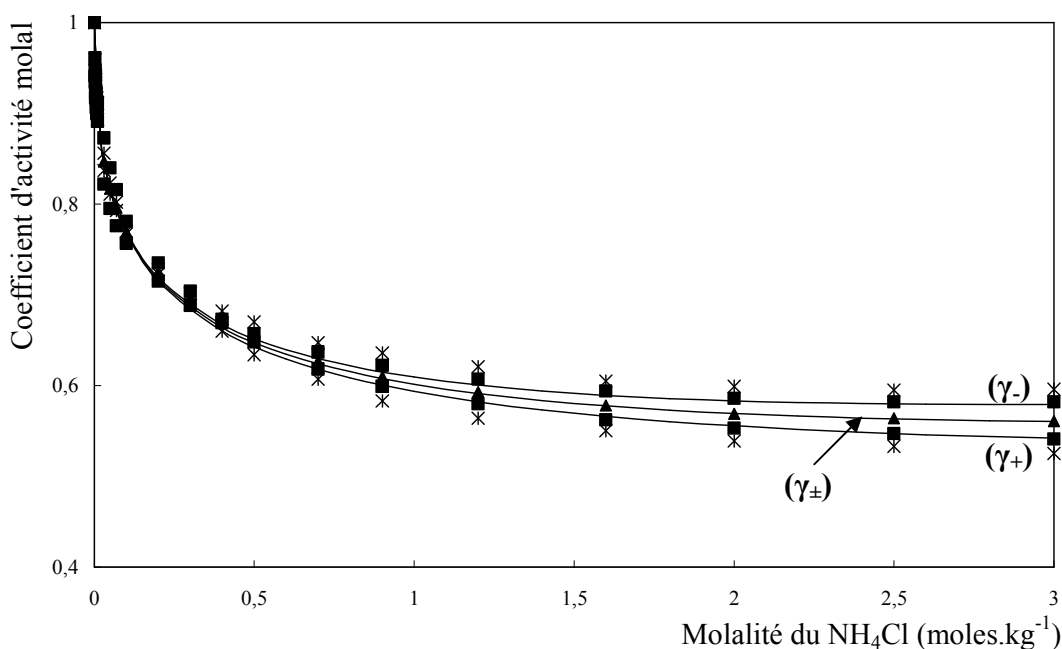


Figure V.19. Coefficients d'activité molal des ions NH_4^+ et Cl^- et coefficient d'activité molal moyen de l'électrolyte NH_4Cl dans l'eau à 298,15K : ■, valeurs déterminées en utilisant une solution de KCl (4M) avec du AgCl saturé dans l'électrode de référence ; *, valeurs déterminées en utilisant une solution de NH_4Cl (2M), dans l'électrode de référence ; les valeurs de $\gamma_{\pm}$ sont obtenues par l'application de la relation II.46 ; — modèle.

CONCLUSION

Le modèle développé permet de résoudre à la fois des équilibres de solvation, grâce au terme chimique décrit précédemment (chapitre III), et des équilibres de dissociation totale ou partielle, grâce à une méthodologie de résolution numérique développée par Achard (1992) et Achard *et al.* (1994a) pour des solutions aqueuses électrolytiques.

L'application de ce modèle a nécessité l'identification de trois paramètres par ion : le nombre d'hydratation et la constante d'équilibre d'hydratation de l'ion ainsi que le paramètre d'interaction entre l'eau et l'ion. Les paramètres d'interaction entre les ions ont été quelquefois identifiés pour ajuster les valeurs calculées par le modèle aux données expérimentales. L'identification de ces paramètres a été effectuée à partir de données d'activité des espèces « apparentes » du mélange (activité de l'eau et coefficient d'activité de l'électrolyte), dans des domaines de concentrations souvent très importants.

Les résultats de l'identification ont montré une bonne adéquation des valeurs calculées par le modèle avec les données expérimentales pour les systèmes binaires eau-électrolyte (1-1). Dans le cas des électrolytes (2-1), les résultats de l'identification sont moins satisfaisants et indiquent que la correction apportée par le modèle est moins bonne lorsqu'il y a une très forte non idéalité du mélange ($\gamma_{\pm} > 100$).

Le caractère prédictif du modèle a été mis en évidence par la représentation de l'activité de l'eau dans des mélanges d'électrolytes mixtes et dans des solutions pouvant contenir aussi bien des espèces chargées que des molécules neutres, sans l'utilisation de données relatives à ces systèmes.

Enfin, l'application du modèle à la prédiction du pH a montré des résultats très satisfaisants ; ces derniers viennent s'ajouter aux résultats de Achard (1992), Achard *et al.* (1994a) et Desnier-Lebert (2004) pour confirmer que l'estimation des activités des ions H^+ et des autres ions est correcte.

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était de développer un modèle thermodynamique permettant de caractériser les mélanges rencontrés en industrie biologique et alimentaire.

Une description générale de l'ensemble des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges a été effectuée dans le premier chapitre. Cette description a particulièrement concerné les mélanges liquides étant donné que ces systèmes sont couramment rencontrés dans les procédés des industries alimentaires et biologiques. L'étude de ces propriétés est nécessaire pour définir les coefficients d'activité et la représentation des écarts à l'idéalité des mélanges réels. Dans ce chapitre, l'accent a été mis également sur la définition des états de référence pour chaque type de système. Des relations de conversion entre les grandeurs thermodynamiques, exprimées par rapports à des états de référence différents, ont été présentées.

Les propriétés physico-chimiques des corps purs et des mélanges peuvent être évaluées à partir des techniques de simulation moléculaire ou à partir de tables et de banques de données. Le deuxième chapitre a donc été consacré à la description des différentes méthodes prédictives et semi-prédictives permettant de calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Ces méthodes reposent sur le concept d'interactions moléculaires ; les interactions moléculaires entre les différents constituants des mélanges liquides sont à l'origine des écarts à l'idéalité observés pour ces solutions. C'est la détermination des propriétés d'excès d'un mélange, ou plus particulièrement des coefficients d'activité des espèces qui le constituent, qui permet de traduire cet écart à l'idéalité. Ainsi, il a été nécessaire de décrire, dans le deuxième chapitre, les différents modèles de solutions développés pour calculer les coefficients d'activité des espèces présentes dans un mélange. La connaissance de ces coefficients est très utile car ils permettent d'accéder à l'ensemble des propriétés thermodynamiques et d'équilibre entre phases telles que l'activité de l'eau, le coefficient osmotique, la température d'ébullition, la température de fusion, la solubilité des solides ou des gaz et enfin le pH.

Le nombre de modèles présentés dans la littérature est important ; ces derniers varient selon le type et la composition de la solution étudiée (électrolytique ou non électrolytique, diluée ou concentrée, etc.). Au Laboratoire de Génie Chimique et

Biochimique, un travail de sélection a déjà été effectué par Achard (1992). Le modèle qui a été retenu est un modèle prédictif, basé sur le concept des compositions locales ; il s'agit du modèle UNIFAC, modifié par Larsen *et al.* (1987), qui est aussi une méthode de contribution de groupes. Ce dernier a fait l'objet de nombreuses applications et ses paramètres ont été remis à jour. Il propose une meilleure prise en compte de la contribution entropique que le modèle original et représente mieux la dépendance vis-à-vis de la température. L'application de ce modèle, noté UL, pour la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de sucres et de polyols a été satisfaisante, pour des solutions diluées ou légèrement concentrées.

Des difficultés ont été cependant observées concernant la caractérisation du comportement des molécules neutres isomères, puisque celles-ci ont la même décomposition structurale en groupes fonctionnels. Pour lever cette difficulté, un travail a été mené au Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, par Catté (1994), pour tenir compte des phénomènes de solvation, reliés à la structure chimique des molécules, et notamment à la position axiale ou équatoriale des fonctions alcools. L'issue de ce travail a permis de définir 3 nouveaux groupes fonctionnels (noyau pyranose, noyau furanose et liaison osidique). Le modèle ainsi développé par Catté (1994) regroupe le modèle UNIFAC, qui tient compte des interactions physiques entre les espèces présentes dans le mélange, avec un terme chimique, qui tient compte de l'hydratation des molécules de solutés par l'eau. L'application de ce modèle a nécessité l'ajustement des paramètres d'interaction entre l'eau et les 3 nouveaux groupes fonctionnels, à partir de données expérimentales issues de la bibliographie.

L'application du modèle UL seul dans la représentation des propriétés thermodynamiques des mélanges réels n'est pas suffisante, étant donné qu'il est fréquent de rencontrer, dans ces mélanges, des composés ioniques issus de la dissociation de sels, d'acides ou de bases. La présence de ces espèces chargées en solution fait apparaître, par conséquent, des forces électrostatiques entre elles et les molécules de charge opposée, quelle que soit la distance qui les sépare ; d'où le nom d'interactions de longue portée. Pour traduire correctement l'écart à l'idéalité dans ce type de mélanges, Achard (1992) a couplé le modèle UL avec celui de Pitzer basé sur la théorie de Debye-Hückel, noté PDH,

pour traduire à la fois les interactions de courte portée et de longue portée entre les constituants du mélange. De plus, la solvation des ions par les molécules d'eau a permis d'inclure un autre terme à ces deux modèles, qui tient compte du phénomène d'hydratation. La combinaison des modèles UL et PDH avec les équations de solvation a donné lieu à un modèle prédictif original, appelé ULPDHS ; celui-ci a nécessité l'identification des nombres d'hydratation des ions, à dilution infinie, ainsi que des paramètres d'interaction entre les ions et l'eau ou les groupements fonctionnels des molécules organiques. L'application du modèle ULPDHS dans le calcul des propriétés thermodynamiques, tels que l'activité de l'eau, le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte, les températures d'ébullition ou de congélation, les propriétés osmotiques, le pH, des solutions aqueuses électrolytiques diluées, a donné des résultats très satisfaisants.

Le caractère prédictif du modèle ULPDHS et les bons résultats obtenus lors de son application à la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques, à faible ou moyenne concentration (jusqu'à 6 moles.kg⁻¹), nous ont encouragé à améliorer les performances du modèle et à étendre son application aux solutions très concentrées.

Ainsi, le modèle proposé dans cette étude, décrit dans le troisième chapitre, constitue une suite logique des travaux d'Achard (1992). Il a été développé dans le but de corriger certaines déficiences des modèles physiques seuls appliqués aux systèmes fortement non idéaux. Il s'agit, en effet, d'un modèle physico-chimique d'estimation des coefficients d'activité, permettant une transition régulière entre la théorie physique et la théorie chimique, pour caractériser la non-idéalité des solutions aqueuses électrolytiques ou non électrolytiques, concentrées, à un ou plusieurs constituants.

Comme le modèle ULPDHS, le modèle développé est issu du couplage d'un terme de contribution de groupes UNIFAC et d'un terme de Pitzer-Debye-Hückel (PDH). Son originalité vient, cependant, de l'introduction d'un troisième terme qui tient compte de l'équilibre d'hydratation entre l'eau et les autres espèces d'un mélange (espèces neutres ou chargées). Ce nouveau terme suppose, non seulement, que l'hydratation introduit de nouvelles espèces (espèces libres et espèces hydratées) en solution, mais aussi il admet que la nouvelle solution devient non idéale lorsque sa concentration augmente.

L'autre caractéristique du modèle est son aspect prédictif étant donné qu'il ne nécessite que l'identification de trois paramètres ; le nombre d'hydratation total, n , de chaque molécule de soluté, la constante d'équilibre d'hydratation, K , qui caractérise les interactions de nature chimique entre les espèces hydratées et les espèces libres dans le mélange, et les paramètres d'interaction, a_{ij} , entre les espèces ioniques et les molécules d'eau, du modèle de contribution de groupes UNIFAC.

L'ajustement des deux coefficients n et K n'affecte pas le caractère prédictif du modèle physique UNIFAC, d'autant plus que les coefficients nécessaires à son application n'ont pas été réajustés pour les molécules neutres (sucres et polyols) ; il s'agit des paramètres d'interaction, a_{ij} , entre l'eau et les groupes fonctionnels issus de la décomposition structurale des molécules neutres, ainsi que des paramètres de structure R_k et Q_k de ces groupes. Seuls les coefficients d'interactions entre les ions et l'eau ont été identifiés étant donné l'absence de données relatives à ces paramètres dans la littérature. Les paramètres de structure des ions sont ceux calculés par Achard (1992), à partir des valeurs des rayons cristallins.

L'identification de l'ensemble de ces paramètres a été effectuée à partir de données expérimentales d'activité de l'eau et des valeurs de coefficients d'activité des espèces « apparentes » du mélange, aussi bien dans les solutions électrolytiques que non électrolytiques. Une base de donnée a donc été construite pour chaque type de solution, réunissant des données fournies par la littérature avec des valeurs obtenues par réconciliation par application de la relation de Gibbs-Duhem.

Le modèle physico-chimique développé a été utilisé pour représenter les propriétés d'équilibres relatives aux solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques (solutions aqueuses de sucres et de polyols), sur toute la gamme de concentrations, et pour différentes températures. Les résultats de la prédiction, par le modèle, ont été présentés dans le quatrième et dernier chapitre.

Les grandeurs thermodynamiques qui ont été prédites par le modèle, dans les solutions aqueuses de sucres et de polyols, sont l'activité de l'eau, la température d'ébullition, la température de congélation, la solubilité des solutés. Les résultats des

prédictions ont permis de conclure à une bonne adéquation du modèle. Les performances du modèle ont été également validées pour la représentation de propriétés d'activité dans des mélanges ternaires et dans des aliments (jus de pomme et miel). Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par les modèles UNIFAC classiques ; ils permettent de conclure que le modèle développé conserve, d'une part, le caractère prédictif et flexible du modèle UNIFAC et traduit, d'autre part, une meilleure compréhension des phénomènes qui peuvent se dérouler au sein d'un mélange.

Les solutions aqueuses électrolytiques sont des systèmes plus complexes étant donné la présence de nombreux composés qui peuvent se dissocier dans l'eau pour générer de nouvelles espèces. Ces équilibres de dissociation ont été pris en compte, par le modèle, grâce à une méthodologie de résolution, proche de celle développée par Achard (1992), permettant de calculer simultanément les concentrations et les activités des différentes espèces présentes dans le mélange, en combinant les relations d'électroneutralité, d'équilibre et de bilans stœchiométriques relatifs aux réactions de dissociation. La combinaison de cette méthodologie avec le modèle physico-chimique développé permet de calculer les coefficients d'activité des espèces présentes dans le mélange. La connaissance de ces coefficients permet ensuite d'accéder aux autres propriétés du mélange, par exemple le pH ; cette dernière propriété avait d'ailleurs été utilisée par Achard (1992) pour tester les capacités du modèle.

Il faut souligner que, à la différence de la plupart des modèles de solutions déjà développés, notre modèle permet d'estimer correctement les coefficients d'activité dans des mélanges très concentrés (concentration allant jusqu'à 20 moles.kg⁻¹). Certaines limites ont été cependant observées (systèmes eau-HClO₄, eau-LiBr et eau-MgI₂) lorsque les écarts à l'idéalité dans ces mélanges sont très importants et les valeurs expérimentales des coefficients d'activité très élevées ($\gamma_{\pm} > 100$).

Le caractère prédictif du modèle a été également mis en évidence par sa bonne représentation de l'activité de l'eau dans des mélanges d'électrolytes mixtes et dans des solutions pouvant contenir aussi bien des espèces chargées que des molécules neutres, sans l'utilisation de données relatives à ces systèmes.

Les résultats obtenus suite à l'ensemble de ces travaux sont très encourageants et contribuent de façon positive à l'avancée de la recherche dans le domaine de la modélisation des procédés biologiques et alimentaires. Cependant, le travail d'identification, et par conséquent de collecte et de réconciliation de données doit être poursuivi afin de disposer d'une matrice de paramètres complète et de pouvoir traiter des mélanges encore plus complexes contenant des acides aminés, des acides gras ou des macromolécules (protéines, polysaccharides, etc.), l'objectif final étant de réussir à caractériser des produits alimentaires de composition complexe (viande, produits laitiers, etc.).

Nomenclature

a_i	activité de l'espèce i	(-)
a_{ij}	paramètre d'interaction du modèle UNIFAC	(K)
$a_{nm,1}$	paramètre d'interaction du modèle UL	(K)
$a_{nm,2}$	paramètre d'interaction du modèle UL	(-)
$a_{nm,3}$	paramètre d'interaction du modèle UL	(-)
a_w	activité de l'eau	(-)
c	densité d'énergie de cohésion	(J.m ⁻³)
c_i	concentration molaire	(mole.m ⁻³)
C_{p_i}	capacité calorifique de l'espèce i	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
d_i	densité de l'espèce i	(kg.m ⁻³)
D_w	constante diélectrique de l'eau	(-)
e	charge de l'électron	(Coulomb)
e_i	charge électrique de l'ion i	(Coulomb)
E_i	écart relatif pour le point i	(%)
$\bar{E}$	écart relatif moyen	(%)
E_p	énergie potentielle	(J)
f_i	fugacité de l'espèce i	(atm)
F	force électrochimique	(N)
g	enthalpie libre molaire d'une solution	(J.mole ⁻¹)
g_i	enthalpie libre molaire de i	(J.mole ⁻¹)
$\bar{g}_i$	enthalpie libre molaire partielle de l'espèce i	(J.mole ⁻¹)
g_{ij}	énergie d'interaction entre les molécules i et j	(J.mole ⁻¹)
$\Delta g_{i,F}^0$	enthalpie libre standard de formation de i	(J.mole ⁻¹)
$\Delta g_R^0(T)$	enthalpie libre standard de réaction à T	(J.mole ⁻¹)
G	enthalpie libre totale	(J)
h	enthalpie molaire d'une solution	(J.mole ⁻¹)
h_i	enthalpie molaire de i	(J.mole ⁻¹)
$\bar{h}_i$	enthalpie molaire partielle de i à T et P	(J.mole ⁻¹)
$\Delta h_{i,F}^0$	enthalpie standard de formation de i	(J.mole ⁻¹)
$\Delta h_R^0(T)$	enthalpie standard de réaction à T	(J.mole ⁻¹)
H	enthalpie totale	(J)

$H_{m,i}$	constante de Henry dans l'échelle des molalités	(atm)
$H_{x,i}$	constante de Henry dans l'échelle des fractions molaires	(atm)
I_c	force ionique dans l'échelle des concentrations molaires	(mole.m ⁻³)
I_x	force ionique dans l'échelle des fractions molaires	(-)
K	constante d'équilibre	(-)
K_a	constante d'acidité	(-)
K_b	constante de basicité	(mole.m ⁻³)
K_w	produit ionique de l'eau	(-)
ℓ	densité minimale d'approche entre deux ions	(m)
m_i	molalité	(mole.kg ⁻¹)
M_i	masse molaire de i	(kg.mole ⁻¹)
$\overline{M}$	masse molaire moyenne d'un mélange	(kg.mole ⁻¹)
n_i	nombre de moles	(mole)
n_T	nombre total de moles	(mole)
N	nombre de point expérimentaux	(-)
N_A	nombre d'Avogadro	(-)
P	pression	(atm)
P_b	pression de bulle	(atm)
P_c	pression au point critique	(atm)
pH	potentiel d'hydrogène	(-)
P_i	pression partielle de i	(atm)
P_i^0	tension de vapeur ou pression de vapeur saturante de i	(atm)
P_{tp}	pression au point triple	(atm)
P_w	pression partielle de l'eau	(atm)
q_i	paramètre de surface de la molécule i	(-)
Q_k	paramètre de surface du groupe k	(-)
$Q_{k,c}$	paramètre de surface de l'ion k à l'état cristallin	(-)
$Q_{k,h}$	paramètre de surface de l'ion k à l'état hydraté	(-)
r	distance entre 2 ions	(m)
r_c	rayon d'un ion à l'état cristallin	(Å)
r_i	paramètre de volume de la molécule i	(-)
R	constante des gaz parfaits	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
R_k	paramètre de volume du groupe k	(-)

$R_{k,c}$	paramètre de volume du groupe k à l'état cristallin	(-)
$R_{k,h}$	paramètre de volume du groupe k à l'état hydraté	(-)
s	entropie molaire d'une solution	(J. K ⁻¹)
s_i	entropie molaire de i	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
$\bar{s}_i$	entropie molaire partielle de i à T et P	(J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
S	entropie totale	(J. K ⁻¹)
T	température	(K)
T_b	température d'ébullition	(K)
T_c	température au point critique	(K)
T_f	température de congélation	(K)
T_m	température de fusion	(K)
T_{tp}	température au point triple	(K)
u	énergie interne molaire d'une solution	(J.mole ⁻¹)
u_{ij}	énergie d'interaction entre les molécules i et j dans la solution	(J.mole ⁻¹)
U	énergie interne totale	(J)
v	volume molaire	(m ³ .mole ⁻¹)
v_i	volume molaire de i	(m ³ .mole ⁻¹)
$\bar{v}_i$	volume molaire partiel de i	(m ³ .mole ⁻¹)
V	volume total d'un système	(m ³)
ΔV	variation de la grandeur thermodynamique V	(unité de V)
V_i^{calc}	valeur calculée par le modèle	(-)
V_i^{exp}	valeur expérimentale	(-)
w_i	fraction massique de i	(-)
x_i	fraction molaire de i	(-)
y_i	fraction molaire vapeur de i	(-)
z	nombre de coordination	(-)
z_A	nombre de charges électrique d'un anion	(-)
z_C	nombre de charges électrique d'un cation	(-)
Z	facteur de compressibilité	(-)

Lettres grecques :

α_{ij}	facteur non aléatoire du modèle NRTL	(-)
γ_i	coefficient d'activité rationnel	(-)
γ_i^c	coefficient d'activité dans l'échelle des concentrations molaires	($\text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$)
γ_i^m	coefficient d'activité dans l'échelle des molalités	($\text{kg} \cdot \text{mole}^{-1}$)
γ_i^∞	coefficient d'activité à dilution infinie	(-)
Γ_k	coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution	(-)
$\Gamma_{k,i}$	coefficient d'activité résiduel du groupe k dans la solution de référence ne contenant que des molécules de type i	(-)
δ	correction de Poynting	(-)
ε	permittivité relative d'un solvant	($\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
ε_0	permittivité du vide	($\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
ζ	avancement d'une réaction	(-)
θ_i	fraction surfacique de i	(-)
θ_{ij}	fraction surfacique locale	(-)
Θ_k	fraction surfacique du groupe k dans la solution	(-)
κ^{-1}	distance de Debye	(m^{-1})
Λ_{ij}	paramètre d'interaction du modèle de Wilson	(-)
Λ_{ijk}	paramètre d'interaction du modèle de Pitzer	(-)
μ_i	potentiel chimique de l'espèce i	($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$)
v_A	valence d'un anion	(-)
v_C	valeur d'un cation	(-)
Π	pression osmotique d'une solution	(atm)
ρ_i	masse volumique de i	($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ψ_i	fraction volumique de i dans le modèle de Kikic	(-)
τ_{ij}	paramètre d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC	(-)
v_i	fraction volumique de i	(-)
ϕ_i	coefficient de fugacité de i	(-)
Φ	coefficient osmotique d'une solution	(-)
Φ_i	fraction volumique ou de segment moléculaire de i	(-)

χ	paramètre d'interaction de Flory	(-)
$\psi_{k,l}$	paramètre d'interaction énergétique entre deux groupes k et l	(-)
ω_i	fraction volumique de i dans le modèle de Larsen	(-)

Exposants:

*	relatif à un état de référence à dilution infinie
0	relatif à l'état physique de référence corps pur
C	relatif à la partie combinatoire
E	relatif à une grandeur thermodynamique d'excès
id	relatif au mélange idéal
L	relatif à la phase liquide
R	relatif à la partie solide
V	relatif à la phase vapeur

Indices:

$\pm$	relatif à une grandeur thermodynamique moyenne d'un électrolyte
m	relatif à la fusion
mix	relatif à un mélange
v	relatif à la vaporisation

Références bibliographiques

ABRAMS D.S., MASSALDI H.A., PRAUSNITZ J.M. (1974). Vapor pressures of liquids as a function of temperature. Two-parameter equation based on kinetic theory of fluids. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13, 259-262.

ABRAMS D.S., PRAUSNITZ J.M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Excess Gibbs Energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21, 116-128.

ACHARD C. (1992). Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs. Contribution à la mise en place d'un logiciel de simulation des procédés biotechnologiques. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand II, France.

ACHARD C., DUSSAP C.G., GROS J.B. (1994a). Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. *AIChE Journal*, 40, 1210-1222.

ACHARD C., DUSSAP C.G., GROS J.B. (1994b). Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 98, 71-89.

ACHARD C., GROS J.B., DUSSAP C.G. (1992). Prédiction de l'activité de l'eau, des températures d'ébullition et de congélation de solutions aqueuses de sucres par un modèle UNIFAC. *Ind. Alim. Agric.*, 109, 93-101.

ALLEN A.T., WOOD R.M., MACDONALD M.P. (1974). Molecular association in the sucrose-water system. *Sugar Technol. Rev.*, 2, 165-180.

AMBROSE D. (1978). The correlation and estimation of vapor pressures. I. A comparison of the vapor pressure equations. *J. Chem. Thermodynamics*, 10, 765-769.

BELL L.N., LABUZA T.P. (2000). Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. Second edition, American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, U.S.A.

BEN GAÏDA L., DUSSAP C.G., GROS J.B. (2006). Variable hydration of small carbohydrates for predicting equilibrium properties in diluted and concentrated solutions. *Food Chemistry*, 96, 387-401.

BILLAUX M.S., B. FLOURIE, C. JACQUIMIN. (1991). Sugar alcohols, In: Handbook of Sweeteners, Marie S. et Piggott J.R., éd., Glasgow.

BOCKRIS J. O'M., REDDY A.K.N. (1970). Modern electrochemistry. 3rd edition, Plenum, New York.

BONNER O.D. (1988). Osmotic and activity coefficients of the sodium salts of formic, acetic and propionic acids. Journal of Solution Chemistry, 17, 999-1002.

BOUBLIK T., FRIED V., HALA E. (1984). The vapour pressures of pure substances. Elsevier, Amsterdam.

BOWER V.E., ROBINSON R.A. (1963). Isopiestic vapor pressure measurements of the ternary system: sorbitol-sodium chloride-water at 25°C. J. Phys. Chem., 67, 1540-1541.

BRANCA C., MAGAZU S., MAISANO G., MIGLIARDO F., MIGLIARDO P., ROMEO G. (2001). α,α -trehalose/water solutions. 5. Hydration and viscosity in dilute and semidilute disaccharide solutions. J. Phys. Chem. B, 105, 10140-10145.

BRANCA C., MAGAZÙ S., MAISANO G., MIGLIARDO F., MIGLIARDO P., ROMEO G. (2002). Hydration study of PEG/water mixtures by quasi elastic light scattering, acoustic and rheological measurements. J. Phys. Chem. B, 106, 10272-10276.

BUCHNER R., HEFTER G.T., MAY P.M. (1999a). Dielectric relaxation of aqueous NaCl solutions. J. Phys. Chem. A, 103, 1-9.

BUCHNER R., HEFTER G.T., MAY P.M., SIPOS P. (1999b). Dielectric relaxation of dilute aqueous NaOH, NaAl(OH)₄, and NaB(OH)₄. J. Phys. Chem. B, 103, 11186-11190.

CATTÉ M., DUSSAP C.G., GROS J.B. (1994). A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. Fluid Phase Equilibria, 105, 1-25.

CHALK A.J., BECK B., CLARK T. (2001). A temperature-dependent quantum mechanical/neural net model for vapour pressure. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 41, 1053-1059.

CHAPLIN M.F. (1999). A proposal for the structuring of water. Biophysical Chemistry, 83, 211-221.

- CHEN C.C. (1993).** A segment-based local composition model for the Gibbs energy of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 83, 301-312.
- CHEN C.C., BOKIS C.P., MATHIAS P. (2001).** Segment-based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes. *AIChE Journal*, 47, 2593-2602.
- CHEN C.C., BRITT H.I., BOSTON J.F., EVANS L.B. (1982).** Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. *AIChE J.*, 28, 588-596.
- CHEN C.C., EVANS L.B. (1982).** A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32, 444-454.
- CHEN C.C., EVANS L.B. (1986).** A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE J.*, 32, 444-454.
- CHEN C.C., MATHIAS P.M., ORBEY H. (1999).** Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte-NRTL model. *AIChE Journal*, 45, 1576-1586.
- CHEN C.C., SONG Y. (2004).** Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. *Thermodynamics*, 50, 1928-1941.
- CHEN C.C., SONG Y. (2005).** Extension of nonrandom two-liquid segment activity coefficient model for electrolytes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8909-8921.
- CHIPOT C., POHORILLE A. (1998).** Folding and translocation of the undecamer of Poly-L-leucine across the water-hexane interface. A molecular dynamics study, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11912-11924.
- COMESAÑA J.F., CORREA A., SERENO A. (1999).** Measurements of water activity in "sugar"+sodium chloride+water systems. *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1132-1134.
- COMESAÑA J.F., CORREA A., SERENO A. (2001).** Water activity in sorbitol or xylitol+water and sorbitol or xylitol+sodium chloride+water systems at 20°C and 35°C. *J. Chem. Eng. Data*, 46, 716-719.
- CONRAD P.B., DE PABLO J.J. (1999).** Computer Simulation of the Cryoprotectant disaccharides α , α -trehalose in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 103, 4049-4055.

DANG D., TASSIOS T. (1986). Prediction of enthalpies of mixing with a UNIFAC model. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 22-31.

DESNIER-LEBERT I. (2004). Prédiction de la croissance de *Listeria innocua* par une approche phénoménologique: modélisations complémentaires des propriétés du milieu, des transferts d'eau et des cinétiques. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand II, France.

DICKINSON E., MCCLEMENT D.J. (1996). Molecular basis of protein functionality. In Advances in Food Colloids, Blackie Academic, London, pp. 27-76.

DINANE A., MOUNIR A. (2003). Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous mixtures of sodium and magnesium chlorides at 298.15 K by the hygrometric method. Fluid Phase Equilibria, 206, 13-25.

DIPPR (1984). Tables of physical and thermodynamic properties of pure compounds. AIChE, New York.

DODO T., SUGAWA M., NONAKA E., HONDA H., IKAWA S., (1995). Absorption of far-infrared radiation by alkali halide aqueous solutions. J. Chem. Phys., 102, 6208-6211.

DOUGHERTY R.C., HOWARD L.N. (1998). Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. J. Chem. Phys., 109, 7379-7393.

EKDAWI-SEVER N., CONRAD P.B., DE PABLO J.J. (2001). Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature. J. Phys. Chem. A, 105, 734-742.

EKDAWI-SEVER N., DE PABLO J. J., FEICK E., VON MEERWALL E. (2003). Diffusion of sucrose and α,α -trehalose in aqueous solutions. J. Phys. Chem. A., 107, 936-943.

EL GUENDOUI M., DINANE A., MOUNIR A. (2001). Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at T=298,15 K by the hygrometric method. J. Chem. Thermodynamics, 33, 1059-1072.

EL GUENDOUI M., MOUNIR A., DINANE A. (2003). Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)SO₄, MgSO₄, MnSO₄, NiSO₄, CuSO₄, and ZnSO₄ at T=298.15 K. J. Chem. Thermodynamics, 35, 209-220.

ENGELSEN S. B., ET PEREZ S. (2000). Unique Similarity of the Asymmetric Trehalose Solid-State Hydration and the Diluted Aqueous-Solution Hydration. *S. J. Phys. Chem. B*, 104, 9301–9311.

ENGELSEN S.B., MONTEIRO C., DE PENHOAT C.H., PEREZ S. (2001). The diluted aqueous solvation of carbohydrates as interfered from molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy. *Biophysical Chemistry*, 93, 103-127.

FERREIRA O., BRIGNOLE E.A., MACEDO E.A. (2003). Phase equilibria in sugar solutions using the A-UNIFAC model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6212-6222.

FERREIRA O., MACEDO E.A., BOTTINI S.B. (2005). Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross- and self-associating compounds. *Fluid Phase Equilibria*, 227, 165-176.

FERRO FONTAN C., CHIRIFE J. (1981). The evaluation of water activity in aqueous solutions from freezing point depression. *J. Food Technol.*, 16, 21-30.

FERRO FONTAN C., CHIRIFE J., BOQUET R. (1981). Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. *J. Food Technol.*, 18, 553-559.

FLESIA M.A., GENNERO DE CHIALVO M.R., CHIALVO A.C. (1997). Isopiestic determination of osmotic coefficients and evaluation of activity coefficients of aqueous mixtures of sodium and potassium chloride at 45°C. *Fluid Phase Equilibria*, 131, 189-196.

FLORY P.J. (1942). Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 10, 51-61.

FRANKS F., RAVENHILL J.R., REID D.S. (1972). Thermodynamic studies of dilute aqueous solutions of cyclic ethers and simple carbohydrates. *J. Solution Chem.*, 1, 3-16.

FRANKS F., REID D.S., SUGGETT A. (1973). Conformation and hydration of sugars and related compounds in dilute aqueous solutions. *J. Solution Chem.*, 2, 99-113.

FREDENSLUND AA., JONES R.L., PRAUSNITZ J.M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21, 1086-1099.

FREDENSLUND AA., RASMUSSEN P. (1985). From UNIFAC to SUPERFAC - and back?. *Fluid Phase Equilibria*, 24, 115-150.

GABAS N., LAGUERIE C. (1990). Solubilité du système ternaire eau – D-xylose – D-mannose. Modélisation de l'équilibre liquide-solide à l'aide de la méthode UNIFAC. Bull. Soc. Chim. Fr., 127, 391-395.

GALEMA S.A., BLANDAMER M.J., ENGBERTS J.B.F.N. (1990). Stereochemical aspects of the hydration of carbohydrates. Kinetic medium effects of monosaccharides on a water-catalysed hydrolysis reaction. J. Am. Chem. Soc., 112, 9665-9666.

GALEMA S.A., BLANDAMER M.J., ENGBERTS J.B.F.N. (1992). Stereochemical aspects of hydration of carbohydrates in aqueous solutions. Kinetic medium effects. J. Org. Chem., 57, 1995-2001.

GALEMA S.A., HØILAND H. (1991). Stereochemical aspects of hydration of carbohydrates in aqueous solutions. Density and ultrasound measurements. J. Phys. Chem., 95, 5321-5326.

GMEHLING J. (1986). Group contribution methods for the estimation of activity coefficients. Fluid Phase Equilibria, 30, 119-134.

GMEHLING J., LI J., SCHILLER M. (1993). A modified UNIFAC model. II. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178-193.

GMEHLING J., WEIDLICH U. (1986). Results of a modified UNIFAC method for alkane-alcohol systems. Fluid Phase Equilibria, 27, 171-180.

GODAVARTHY S.S., ROBINSON R.L., GASEM K.A.M. (2006). SVRC-QSPR model for predicting saturated vapor pressures of pure fluids. Fluid Phase Equilibria, 246, 39-51.

GOLL E.S., JURIS P.C. (1999). Prediction of vapour pressures of hydrocarbons and halohydrocarbons from molecular structure with a computational neural network model. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 39, 1081-1089.

GRAY M.C., CONVERSE A.O., WYMAN, C.E. (2003). Sugar monomer and oligomer solubility. Applied Biochemistry and Biotechnology, 105-108, 179-193.

HAMER W.J., WU Y.C. (1972). Osmotic coefficients and mean activity coefficients of Uni-univalent electrolytes in water at 25°C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047-1099.

HANSEN H.K., RASMUSSEN P., FREDENSLUND AA., SCHILLER M., GMEHLING J. (1991). Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2352-2355.

HARPER P.M., GANI R., KOLAR P., ISHIKAWA T. (1999). Computer-aided molecular design with combined molecular modeling and group contribution. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160, 337-347.

HARVEY J.M., SYMONS M.C.R. (1978). The hydration of monosaccharides: An NMR study. *J. Solution Chem.*, 7, 571-586.

HARVEY J.M., SYMONS M.C.R., NAFTALIN R.J. (1976). Proton magnetic resonance study of the hydration of glucose. *Nature*, 261, 435-436.

HASHIMOTO K., KAMIMOTO T. (1998). Theoretical study of microscopic solvation of Lithium in water clusters: neutral and cationic $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$ and 8). *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 3560-3570.

HENDERSON D., BLUM L., TANI A. (1986). Equation of state of ionic fluids. *Advances in Chemical Series*, 300, 281-296.

HERSKOVITS T.T., KELLY T.M. (1973). Viscosity studies of aqueous solutions of alcohols, ureas, and amides. *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 381-388.

HERSKOWITZ M., GOTTLIEB M. (1985). Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 3. Poly(ethylene glycols). *J. Chem. Eng. Data*, 30, 233-234.

HIGASHIUCHI H., WATANABE T., ARAI Y. (1997). Liquid-liquid equilibria of ternary systems containing alkane, methanol, and ether. *Fluid Phase Equilibria*, 136, 141-146.

HØILAND H., HOLVIK H. (1978). Partial molal volumes and compressibilities of carbohydrates in water. *J. Solution Chem.*, 7, 587-596.

HU Y., LAMBERT S.M., SOANE D.S., PRAUSNITZ J.M. (1991). Double-lattice model for binary polymer solutions. *Macromolecules*, 24, 4356-4363.

HUGGINS M.L. (1942). Theory of solutions of high polymers. J. Am. Chem. Phys., 64, 1712-1719.

HUTTEAU F., MATHLOUTHI M. (1998). Physicochemical properties of sweeteners in artificial saliva and determination of a hydrophobicity scale for some sweeteners. Food Chemistry, 63, 199-206.

IMMEL S., LICHTENTHALER F.W. (1995). Liebigs Ann., Part 7, 1925-37.

INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (1926). National Research Council. McGraw-Hill, New York, U.S.A.

JENSEN T., FREDENSLUND A., RASMUSSEN P. (1981). Pure-component vapor pressures using UNIFAC group-contribution. Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 239-246.

JIN G., DONOHUE M.D. (1988a). An equation of state for electrolyte-solutions. 1. Aqueous systems containing strong electrolytes. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1073-1084.

JIN G., DONOHUE M.D. (1988b). An equation of state for electrolyte-water-solutions. 2. Single volatile weak electrolytes in water. Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1737.

JIN G., DONOHUE M.D. (1991). An equation of state for electrolyte-solutions. 3. Aqueous-solutions containing multiple salts. Ind. Eng. Chem. Res., 30, 240-248.

JÓNSDÓTTIR S.Ó., COOKE S.A., MACEDO E.A. (2002). Modeling and measurements of solid-liquid and vapour-liquid equilibria of polyols and carbohydrates in aqueous solution. Carbohydrate Research, 337, 1563-1571.

KATRITZKY A.R., WANG Y., SILD S., TAMM T., KARELSON M. (1998). QSPR studies on vapor pressure, aqueous solubility, and the prediction of water-air partition coefficients. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 38, 720-725.

KAWAGUCHI Y., KANAI H., KAJIWARA H., ARAI Y. (1982). Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model (supplement material). Journal of Chemical Engineering of Japan, 15, 62-63.

KAWAGUCHI Y., KANAI H., KAJIWARA H., ARAI, Y. (1981). Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 14, 243-246.

KIKIC I., ALESSI P., RASMUSSEN P., FREDENSLUND A. (1980). On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models. *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 253-258.

KIKIC I., FERMEGLIA M., RASMUSSEN P. (1991). UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2775-2780.

KIRBAŞLAR Ş.İ., ŞAHİN S., BILGIN M. (2006). (Liquid+liquid) equilibria of (water+propionic acid+alcohol) ternary systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 1503-1509.

KIRIUKHIN M.Y., COLLINS K.D. (2002). Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophysical Chemistry*, 99, 155-168.

KLEIBER M. (1995). An extension to the UNIFAC group assignment for prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures containing refrigerants. *Fluid Phase Equilibria*, 107, 161-188.

LACTITOL: TECHNICAL PROPERTIES (1995). Danisco Sweeteners.

LAMMERT A.M., SCHMIDT S.J., DAY G.A. (1998). Water activity and solubility of trehalose. *Food Chemistry*, 61, 139-144.

LARSEN B.L., RASMUSSEN P., FREDENSLUND A. (1987). A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2774-2286.

LE MAGUER M. (1992). Thermodynamics and vapour-liquid equilibria. In: H.G. Schwartzberg et R.W. Hartel (Eds.), *Physical Chemistry of Foods* (IFT Basic Symposium Series 7, pp. 1-45). Marcel Dekker, New York, U.S.A.

LEE R., JACKSON E.B. (1973). Sugar confectionery and chocolate manufacture. Specialized Publication Limited, Surbiton.

LEMIEUX R.U. (1971). Effects of unshared pairs of electrons and their solvation and conformational equilibria. *Pure Appl. Chem.*, 25, 527-548.

LERBRET A., BORDAT P., AFFOUARD F., GUINET Y., HÉDOUX A., PACCOU L., PRÉVOST D., DESCAMPS M. (2005). Influence of homologous disaccharides on the hydrogen-bond network of water: complementary Raman scattering experiments and molecular dynamics simulations. *Carbohydrate Research*, 340, 881-887.

LEWIS G.N., RANDALL M. (1923). Thermodynamics and the free energy of chemical substances. 1st edition, McGraw Hill book, New York, U.S.A.

LIDE D.R. (1992). Handbook of Chemistry and Physics. 72nd edition, 1991-1992, The Chemical Rubber Company, Boca Raton, U.S.A.

LIDE D.R. (2003). Handbook of Chemistry and Physics. 83^{ème} édition, 2002-2003, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.

LILLEY T.H., SUTTON R.L. (1991). The prediction of water activities in multicomponent systems. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 302, 291-304.

LITO M.J.G.H.M., CAMÕES M.F.G.F.C. (2005). Reassessment of pH reference values with improved methodology for the evaluation of ionic strength. *Analytica Chimica Acta*, 531, 141-146.

LIU Q.L., CHENG Z.F. (2005). A modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibrium for polymer solutions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 2541-2547.

LIU Y., GRÉN U., THELIANDER H., RASMUSON A. (1993). Simultaneous correlation of activity coefficient and partial thermal properties for electrolyte solutions using a model with ion-specific parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 83, 243-251.

LIU Y., HARVEY A.H., PRAUSNITZ J.M. (1989). Thermodynamics of concentrated electrolyte solutions. *Chem. Eng. Comm.*, 77, 43-66.

LU X., MAURER G. (1993). Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions. *AIChE Journal*, 39, 1527-1538.

LU X., ZHANG L., WANG Y., SHI J., MAURER G. (1996). Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1777-1784.

LUCK W.A.P. (1976). Water in biological systems. *Topic Curr. Chem.*, 64 (Inorganic Biochemistry), 113-180.

MACEDO E., SKOVBOG P., RASMUSSEN P. (1990). Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent/water mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 875-882.

MAGNUSSEN TH., RASMUSSEN P., FREDENSLUND AA. (1981). UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 331-339.

MALATESTA F. (2005). On the Rodil–Vera method for determining ion activity coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, 233, 103-109.

MALATESTA F. (2006). On the experimental determinations of ionic activity coefficients. *Fluid Phase Equilibria*, 239, 120-124.

MARCUS Y. (1997). Ion properties, Marcel Dekker, New York, U.S.A.

MATHLOUTHI M., HUTTEAU F. (1999). Sweet-bitter interactions and the solution properties of chlorinated sugars. *Food Chemistry*, 64, 77-82.

MATHLOUTHI M., HUTTEAU F., ANGIBOUST J.F. (1996). Physicochemical properties and vibrational spectra of small carbohydrates in aqueous solution and the role of water in their sweet taste. *Food Chemistry*, 56, 215-221.

MATHLOUTHI M., PAUTRAT C., GENOTELLE J. (1996). Approche de la cristallisation du saccharose à l'échelle moléculaire : rôle de l'eau. *Ind. Alim. Agr.*, 513-524.

MATHLOUTHI M., REISER P. (1995). Eds., *Sucrose. Properties and Applications*, 1st edition, London: Blackie Academic & Professional.

MATSUOK T., KAD T., MURA K., KOD S., NOMURA H. (2002). Dynamics and hydration of trehalose in concentrated solutions. *J. Mol. Liquids*, 98-99, 317-327.

MAURER G., PRAUSNITZ J.M. (1978). On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilibria*, 2, 91-99.

MILLER D.P., DE PABLO J.J. (2000). Calorimetric solution of simple saccharides and their significance for the stabilization of biological structure and function. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 8876-8883.

MILLER S.L., SMITH-MAGOWAN D. (1990). The thermodynamics of the krebs cycle and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 1049-1073.

MIYAJIMA K., SAWADA M., NAKAGAKI M. (1983). Studies on aqueous solutions of saccharides. I. Activity coefficients of monosaccharides in aqueous solutions at 25°C. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 1620-1623.

NIELSEN S.B., MASELLA M., KEBARLE P. (1999). Competitive Gas-Phase salvation alkali metal ions by water and methanol. *J. Phys. Chem. A.*, 103, 9891-9898.

NINNI L., CAMARGO M.S., MEIRELLES A.J.A. (1999). Water activity in poly(ethylene glycol) aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, 328, 169-176.

NINNI L., CAMARGO M.S., MEIRELLES A.J.A. (2000). Water activity in polyol systems. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 654-660.

NORRISH R.S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *J. Fd Technol.*, 1, 25-39.

NÖRTEMANN K., HILLAND J., KAATZE U. (1997). Dielectric properties of aqueous NaCl solutions at microwave frequencies. *J. Phys. Chem. A*, 101, 6864-6869.

OHE S. (1991). Vapor-liquid equilibrium data-salt effect. *Physical Sciences Data* 43, Elsevier Science Publishers, Tokyo.

OHMORI S., OHNO Y., MAKINO T., KASHIHARA T. (2004). Characteristics of erythritol and formulation of a novel coating with erythritol termed thin-layer sugarless coating. *International Journal of Pharmaceutics*, 278, 447-457.

OISHI T., PRAUSNITZ J.M. (1978). Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 333.

OSAKAI T., OGATA A., EBINA K. (1997). Hydration of ions in organic solvent and its significance in the Gibbs energy of ion transfer between immiscible liquids. *J. Phys. Chem. B*, 101, 8341-8348.

OSTER G.J. (1946). The Dielectric Properties of Liquid Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2036- 2041.

PANCOAST H.M., JUNK W.R. (1980). Handbook of sugars. 2^e edition, AVI publishing company, Westport, Connecticut.

PARITOSH F., MURAD S. (1996). Molecular simulations of osmosis and reverse osmosis in aqueous electrolyte solutions. *AIChE Journal*, 42, 2984-2986.

PARTANEN J.A., MINKKINEN P.O. (1993). Thermodynamic activity quantities in aqueous sodium and potassium chloride solutions at 298.15 K up to a molality of 2.0 mol kg⁻¹. *Acta Chem. Scand.*, 47, 768-776.

PENG D.Y., ROBINSON D.B. (1976). A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.

PERES A.M., MACEDO E.A. (1996). Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 123, 71-95.

PERRY R.H., GREEN D.W., MALONEY J.O. (1984). Perry's Chemical Engineer's Handbook. 6th edition, McGraw-Hill, New York.

PITZER K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77, 268-277.

PITZER K.S. (1980). Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. American Chemical Society, 102, 2902-2906.

PITZER K.S. (1991). Activity coefficients in electrolyte solutions. 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton.

PRAUSNITZ J.M., LICHTENTHALER R.N., DE AZEVEDO E.G. (1999). Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third Edition, Prentice-Hall inc., New Jersey.

PRICE W.E., MILLS R., WOOLF L.A. (1996). Use of experimental diffusion coefficients to probe solute-solute and solute-solvent interactions in chagalah electrolyte solutions. *J. Phys. Chem.*, 100, 1406-1410.

PRIGOGINE I., DEFAY R. (1954). Chemical thermodynamics. Longmans & Green, London.

PYE C.C., RUDLPH W., POIRIER R. (1996). An ab ignition investigation of lithium ion hydration. *J. Phys. Chem.*, 100, 601-605.

RAEMY A., SCHWEIZER T.F. (1983). Thermal behaviour of carbohydrates studied by flow calorimetry. *J. Thermal Anal.*, 28, 95-108.

RAFAL M., BERTHOLD J.W., SCRIVNER N.C., GRISE S.L. (1994). Models for electrolyte solutions. In *Models for thermodynamic and phase-equilibria calculations*, (Sandler, S.I, Ed.), Marcel Dekker, New York.

RAHMAN A., STILLINGER F.H. (1971). Molecular dynamic study of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 55, 3336-3359.

REDLICH O., KWONG J.N.S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244.

REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E. (1987). The properties of gases and liquids. 4^{ème} edition. McGraw-Hill book Co. New York.

RENON H., PRAUSNITZ J.M. (1968). Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria from binary and ternary systems with dibutylketone, dimethylsulfoxide, n-hexane and hexene-1, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 7, 220-225.

ROBINSON R. A., STOKES R. H. (1955). Electrolyte solutions. Butterworth Publishers, Londres.

ROBINSON R.A., STOKES R.H. (1959). Electrolyte solutions: the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes. Butterworth Scientific, London.

ROBINSON R.A., STOKES R.H. (1961). Activity coefficients in aqueous solutions of sucrose, mannitol and their mixtures at 25°C. *J. Phys. Chem.*, 65, 1954-1958.

ROCHE M., DESBARRES J., COLIN C., JARDY A., BAUER D. (1990). *Chimie des solutions, Techniques et Documentation Lavoisier*, Paris.

ROSS Y. (1993). Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydr. Res.*, 238, 39-48.

RUDAN-TASIC D., KLOFUTAR C. (2003). Osmotic coefficients and solvation thermodynamics of aqueous solutions of some lower poly(ethylene glycol)s at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 103-104, 187-200.

RÜEGG M., BLANC B. (1981). The water activity of honey and related sugars solutions. *Lebensm. Wissen. & Technol.*, 14, 1-6.

SANDER B., FREDENSLUND A., RASMUSSEN P. (1986a). Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171-1183.

SANDER B., RASMUSSEN P., FREDENSLUND A. (1986b). Calculation of vapour-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1185-1195.

SANDER B., RASMUSSEN P., FREDENSLUND A. (1986c). Calculation of solid-liquid equilibria in aqueous solution of nitrate salts using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1197-1202.

SANDLER S.I. (1994). *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. Marcel Dekker, Inc., New York.

SATO Y., KAWABUCHI S., IRIMOTO Y., MIYAWAKI O. (2004). Effect of water activity and solvent-ordering on intermolecular interaction of high-methoxyl pectins in various sugar solutions. *Food Hydrocolloids*, 18, 527-534.

SCATCHARD G. (1921). The hydration of sucrose in water solution as calculated from vapor-pressure measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 2406-2419.

SCHÖNERT H. (1986a). The thermodynamic model of stepwise hydration of hydrophilic solutes in aqueous solutions. I. General considerations. *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 150, 163-179.

SCHÖNERT H. (1986b). The thermodynamic model of stepwise hydration of hydrophilic solutes in aqueous solutions. II. Binary nonelectrolyte solutions. *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 150, 181-199.

SCHUFFENECKER L., SCACCHI G., PROUST B., FOUCAUT J.F., MARTEL L., BOUCHY M. (1991). Thermodynamique et cinétique chimiques, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris.

SMITH E.R.B., ROBINSON R.A. (1942). The vapor pressures and osmotic coefficients of solutions of the sodium salts of A series of fatty acids at 25°C. *Trans. Faraday Soc.*, 38, 70.

SOAVE G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203.

SPLIOTIS N., TASSIOS D. (2000). A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 173, 39-55.

SREMANIAK L.S., PERERA L., BERKOWITZ M.L. (1995). Thermally induced structural changes in F-(H₂O)₁₁ and Cl-(H₂O)₁₁ clusters: Molecular dynamics computer simulations. *J. Phys. Chem.*, 100, 1350-1356.

STARZAK M., MATHLOUTHI M. (2002). Water activity in concentrated sucrose solutions and its consequences for the availability of water in the film of syrup surrounding the sugar crystal. *Zuckerindustrie*, 127, 175-185.

STARZAK M., MATHLOUTHI M. (2003). Cluster composition of liquid water derived from laser-Raman spectra and molecular simulation data. *Food Chemistry*, 82, 3-22.

STARZAK M., PEACOCK S.D. (1998). Boiling point elevation for aqueous solutions of sucrose – A comparison of different prediction methods. *Zuckerindustrie*, 123, 433-441.

STARZAK M., PEACOCK S.D., MATHLOUTHI M. (2000). Hydration number and water activity models for the sucrose-water system: a critical review. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 40, 327-367.

STEPHEN H., STEPHEN T. (1963). Solubilities of inorganic and organic compounds. Pergamon Press, London.

STOKES R.H., ROBINSON R.A. (1966). Interactions in aqueous non electrolyte solutions. 1. Solute-solvent equilibria. J. Phys. Chem., 70, 2126-2131.

STOKES R.H., ROBINSON R.A. (1973). Solvation equilibria in very concentrated electrolyte solutions. J. Solution Chem., 2, 173-191.

SUGGETT A. (1976). Molecular motion and interactions in aqueous carbohydrate solutions. III. A combined nuclear magnetic and dielectric-relaxation strategy. J. Solution Chem., 5, 33-46.

SUNDARAM S.K., SARASWATHI S., JAYALAKSHMI S., LALITHA S. (2003). Estimation of solvated ionic radii of bivalent nitrates through molal hydration number. Bulletin of Electrochemistry, 19, 217-220

TALJA R.A., ROOS Y.H. (2001). Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols. Thermochimica Acta, 380, 109-121.

TAYLOR J.B., ROWLINSON J.S. (1955). The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. Trans. Faraday Soc., 51, 1183-1192.

TRITOPOULOU E.A., PAPPAS G.D., VOUSAS E.C., ECONOMOU I.G., TASSIOS D.P. (2003). Modeling of liquid-liquid phase equilibria in aqueous solutions of poly(ethylene glycol) with UNIFAC-based model. Ind. Eng. Chem. Res., 42, 5399-5408.

UEDAIRA HA., UEDAIRA HI. (1969). Activity coefficients of aqueous xylose and maltose solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2137-2140.

UEDAIRA HI., UEDAIRA HA. (2001). Role of hydration of polyhydroxy compounds in biological systems. Cellular and Molecular Biology, 47, 823-829.

URAJI T., KOHNO H., NAKASHIMA K.M., WATANABE K. (1997). Thermal analysis of polyol-aqueous solutions below 0°C by differential scanning calorimetry, J. Japon. Soc. Food Sci. Technol., 44, 380-385.

VAN HOOK A. (1987). The thermodynamic activity of concentrated sugar solutions. Zuckerind., 112, 116-141.

VERA G., RODIL E., VERA J. (2006a). A complete discussion of the rationale supporting the experimental determination of individual ion activities. Fluid Phase Equilibria, 244, 33-45.

VERA G., RODIL E., VERA J. (2006b). Towards accurate values of individual ion activities, additional data for NaCl, NaBr and KCl and new data for NH₄Cl. Fluid Phase Equilibria, 241, 59-69.

VERA G., VERA J. (2005). On the measurement of individual ion activities. Fluid Phase Equilibria, 236, 96-110.

VETERE A. (1988). Methods for predicting and correlating the vapour pressures of pure compounds. Fluid Phase Equilibria, 43, 191-203.

VIDAL J. (1997). Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, éditions Technip, Paris.

WAGNER W. (1973). New vapor-pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapor-pressure equations. Cryogenics, 13, 470-482.

WANG P., ANDERKO A. (2001). Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, 186, 103-122.

WEAST R.C. (1973). Handbook of Chemistry and Physics, 53rd edition, 1972-1973, The Chemical Rubber Company, Cleveland, U.S.A.

WERTHEIM M.S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces I. Statistical thermodynamics. J. Stat. Phys., 35, 19-47.

WERTHEIM M.S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. J. Stat. Phys., 42, 459-471.

WIBAWA G., TAKISHIMA S., SATO Y., MASUOKA H. (2002). Revision of UNIFAC group interaction parameters of group contribution models to improve prediction results of vapor-liquid equilibria for solvent-polymer systems. Fluid Phase Equilibria, 202, 367-383.

WILCZEK-VERA G., VERA J.H. (2005). On the measurement of individual ion activities. *Fluid Phase Equilibria*, 236, 96-110.

WILSON G.M. (1964). Vapour liquid equilibrium. XI. A new expression for the free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127-130.

YAFFE D., COHEN Y. (2001). Neural network based temperature-dependent quantitative structure-property relations (QSPRs) for predicting vapour pressure of hydrocarbons. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 41, 463-477.

YAIR O.B., FREDENSLUND A. (1983). Extension of the UNIFAC group-contribution method for the prediction of pure-component vapor pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 433-436.

YAN W., TOPPHOFF M., ROSE C., GMEHLING J. (1999). Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. *Fluid Phase Equilibria*, 162, 97-113.

YAWS C.L., YANG H. C. (1989). To estimate vapor pressure easily. *Hydrocarbon Processing*, 68, 65-68.

YOUNG F.E. (1957). D-glucose–water phase diagram. *J. Phys. Chem.*, 61, 616-619.

YOUNG F.E., JONES F.T., LEWIS H.J. (1952). D-fructose–water phase diagram. *J. Phys. Chem.*, 56, 1093-1096.

YU M., NISHIUMI H., ARONS J.D.S. (1993). Thermodynamics of phase separation in aqueous solutions of polymers. *Fluid Phase Equilibria*, 83, 357.

ZAVITSAS A.A. (2001). Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 105, 7805-7817.

ZEMAITIS J.F., CLARK D.M., RAFAL M., SCRIVNER N.C. (1986). Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics. AIChE, Inc. New York.

ZHONG C., SATO Y., MASUOKA H., CHEN X. (1996). Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid. 123, 97-106.

Annexes

ANNEXE 1

Formules de conversion entre les principales échelles de concentrations dans le cas des solutions non électrolytiques.

Conversion de à	x_i	w_i	m_i	c_i
x_i		$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum \frac{w_j}{M_j}}$	$x_s = \frac{\frac{1}{M_s}}{\frac{1}{M_s} + \sum m_j}$ $x_i = \frac{m_i}{\frac{1}{M_s} + \sum m_j}$	$x_i = \frac{c_i}{\sum c_j}$
w_i	$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum x_j M_j}$		$w_s = \frac{1}{1 + \sum M_j m_j}$ $w_i = \frac{M_i m_i}{1 + \sum M_j m_j}$	$w_i = \frac{M_i c_i}{\sum M_j c_j}$
m_i	$m_i = \frac{x_i}{M_s x_s}$	$m_i = \frac{w_i}{M_i w_s}$		$m_i = \frac{c_i}{M_s c_s}$
c_i	$c_i = \frac{\rho_{\text{mix}} x_i}{\sum M_j x_j}$	$c_i = \frac{\rho_{\text{mix}} w_i}{M_i}$	$c_s = \frac{\rho_{\text{mix}}}{M_s (1 + \sum M_j m_j)}$ $c_i = \frac{m_i \rho_{\text{mix}}}{(1 + \sum M_j m_j)}$	

L'indice « i » désigne le soluté et l'indice « S » le solvant ;

M_s est la masse molaire du solvant exprimée en kg.mole^{-1} ($M_{\text{Eau}} = 0,180134 \text{ kg.mole}^{-1}$).

ANNEXE 2

Tableau 2.1. Conversion des variables de composition entre l'ER corps pur dans l'échelle des fractions molaires (CP), l'ER à dilution infinie dans l'échelle des fractions molaires (DI) et l'ER à dilution infinie dans l'échelle des molalités (EM).

	ER corps pur (CP)	ER dilution infinie (DI)	ER dilution infinie (EM)
ER corps pur (CP)	x_1 x_i	x_1 x_i	$z_1 = \exp\left(-\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $m_i = \frac{x_i}{x_1 M_1}$
ER dilution infinie (DI)	x_1 x_i	x_1 x_i	$z_1 = \exp\left(-\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $m_i = \frac{x_i}{x_1 M_1}$
ER dilution infinie (EM)	$x_1 = \frac{1}{1 - \ln z_1}$ $x_i = x_1 M_1 m_i$	$x_1 = \frac{1}{1 - \ln z_1}$ $x_i = x_1 M_1 m_i$	z_1 m_i

Tableau 2.2. Conversion des coefficients d'activité entre l'ER corps pur dans l'échelle des fractions molaires (CP), l'ER à dilution infinie dans l'échelle des fractions molaires (DI) et l'ER à dilution infinie dans l'échelle des molalités (EM).

	ER corps pur (CP)	ER dilution infinie (DI)	ER dilution infinie (EM)
ER corps pur (CP)	γ_1 γ_i	$\gamma_1^* = \gamma_1$ $\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$	$\gamma_1^m = \gamma_1 x_1 \exp\left(\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $\gamma_i^m = x_1 \frac{\gamma_i}{\gamma_{is}}$
ER dilution infinie (DI)	$\gamma_1 = \gamma_1^*$ $\gamma_i = \gamma_i^* \gamma_i^\infty$	γ_1^* γ_i^*	$\gamma_1^m = \gamma_1^* x_1 \exp\left(\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $\gamma_i^m = x_1 \gamma_i^*$
ER dilution infinie (EM)	$\gamma_1 = \frac{\gamma_1^m}{x_1} \exp\left(-\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $\gamma_i = \frac{\gamma_i^m}{x_1} \gamma_{is}$	$\gamma_1^* = \frac{\gamma_1^m}{x_1} \exp\left(-\frac{1-x_1}{x_1}\right)$ $\gamma_i^* = \frac{\gamma_i^m}{x_1}$	γ_1^m γ_i^m

γ_{is} désigne le coefficient d'activité de i dans une solution hypothétique idéale de molalité m_{is} ($\gamma_{is} = \gamma_i^\infty$).

Tableau 2.3 Conversion du potentiel chimique entre l'ER corps pur dans l'échelle des fractions molaires (CP), l'ER à dilution infinie dans l'échelle des fractions molaires (DI) et l'ER à dilution infinie dans l'échelle des molalités (EM).

	ER corps pur (CP)	ER dilution infinie (DI)	ER dilution infinie (EM)
ER corps pur (CP)	g_1^{0L} g_i^{0L}	$g_1^* = g_1^{0L}$ $g_i^* = g_i^{0L} + R T \ln \gamma_i^\infty$	$g_1^m = g_1^{0L}$ $g_i^m = g_i^{0L} + R T \ln (\gamma_i^\infty M_1 m_{iS})$
ER dilution infinie (DI)	$g_1^{0L} = g_1^*$ $g_i^{0L} = g_i^* - R T \ln \gamma_i^\infty$	g_1^* g_i^*	$g_1^m = g_1^*$ $g_i^m = g_i^* + R T \ln (M_1 m_{iS})$
ER dilution infinie (EM)	$g_1^{0L} = g_1^m$ $g_i^{0L} = g_i^m - R T \ln (\gamma_i^\infty M_1 m_{iS})$	$g_1^* = g_1^m$ $g_i^* = g_i^m - R T \ln (M_1 m_{iS})$	g_1^m g_i^m

ANNEXE 3

Expressions des principaux modèles « semi-prédictifs » de coefficients d'activité pour des systèmes binaires.

Méthode	Coefficients d'activité	Simplifications apportées à l'équation de WOHL	Paramètres ajustables	Remarques
Margules ordre 2	$\ln \gamma_1 = A' x_2^2$ $\ln \gamma_2 = A' x_1^2$	$q_1=q_2=q$ - termes de degré>2 négligés	$A' = 2a_{12}q$	Bons résultats pour des mélanges simples (taille, forme et nature, chimique similaires)
Margules ordre 3	$\ln \gamma_1 = A' x_2^2 + B' x_2^3$ $\ln \gamma_2 = (A' + 1,5B')x_1^2 - B' x_1^3$	$q_1=q_2=q$ - termes de degré>3 négligés	$A' = q (2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$ $B' = 6q (a_{122} - a_{112})$	Possibilité d'utiliser plus de deux paramètres mais rarement nécessaire
Scatchard Hamer	$\ln \gamma_1 = A' z_2^2 + B' z_2^3$ $\ln \gamma_2 = \frac{q_2}{q_1} [(A' + 1,5B')z_1^2 - B' z_1^3]$	$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\bar{V}_1^{*L}}{\bar{V}_2^{*L}}$ - termes de degré>3 négligés	$A' = \bar{V}_1^{*L} (2a_{12} + 6a_{112} - 3a_{122})$ $B' = 6\bar{V}_1^{*L} (a_{122} - a_{112})$	Assez peu utilisée malgré de bonnes hypothèses
Van Laar	$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2}\right)^2}$ $\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2}$	termes d'interaction de degré>2 négligés	$A' = 2a_{12}q_1$ $B' = 2a_{21}q_2$	Les avantages de cette équation sont: - simplicité mathématique - données expérimentales aisées à exploiter car $x_1 x_2 / \bar{G}^E$ est une fonction linéaire de x_1 Le champ d'application est en fait beaucoup plus large que ne le laisse supposer la simplicité des expressions mathématiques. Cette propriété en fait une équation très utilisée.

Expressions des principaux modèles « semi-prédicatifs » de coefficients d'activité pour des systèmes binaires (suite).

Méthode	Coefficients d'activité	Paramètres ajustables
Wilson	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right)$	A_{12}, A_{21}
NRTL	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$
UNIQUAC	$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + I - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{q_i} \right) + I - \frac{\Phi_i}{q_i} \right]$ $\ln \gamma_i^R = -q_i \ln(\Phi_i + \Phi_j \tau_{ji}) + q_i - q_i \left[\frac{\theta_i}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} + \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\theta_i \tau_{ij} + \theta_j} \right]$ avec $i = 1$ et $j = 2$ ou $i = 2$ et $j = 1$	$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$

ANNEXE 4 : METHODE DE CALCUL DES FRACTIONS **D'EAU LIBRE ET D'EAU LIEE**

Dans cette partie, nous montrons comment nous pouvons définir une fonction de solvation et comment la résoudre et par conséquent, comment gérer l'eau libre et l'eau liée dans un mélange multiconstituant.

Soit une solution constituée par n_i moles d'eau et n_j moles de solutés ($j=2, 3\dots$). La prise en compte du phénomène d'hydratation des espèces présentes dans le mélange (dissociées et non dissociées), par les molécules d'eau, revient à considérer l'existence d'espèces libres (représentées par l'indice « iL ») et d'espèces hydratées (représentées par l'indice « iH ») dans le mélange ; nous pouvons alors écrire :

$$n_{iT} = n_{iL} + n_{iH} \quad (4.1)$$

où n_{iT} représente le nombre de moles total d'espèces « vraies » (libres et hydratées) dans le mélange.

Le nombre de moles d'eau « liée » n_{iH} dans le mélange s'écrit ainsi :

$$n_{iH} = \sum_i p_i n_{iH} \quad (4.2)$$

où p_i représente le nombre de molécules d'eau hydratant une molécule de soluté i.

Le nombre de moles total d'eau n_{iT} dans le mélange s'écrit donc :

$$n_{iT} = n_{iL} + n_{iH} = n_{iL} + \sum_i p_i n_{iH} \quad (4.3)$$

et le nombre de moles total de constituants (eau+solutés) du mélange est :

$$n_T = n_{iL} + \sum_j n_j = n_{iT} - \sum_i p_i n_{iH} + \sum_j n_j \quad (4.4)$$

soit :

$$n_T = n_{T0} - \sum_i p_i n_{iH} \quad (4.5)$$

$$\text{avec } n_{T0} = n_{IT} + \sum_j n_j \quad (4.6)$$

En définissant le rapport entre le nombre de moles de i hydraté et de i libre, on a :

$$n_{iH} = \alpha_i n_{i0} \quad (4.7.a)$$

$$\text{et } n_{iH} = \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} n_{i0} \quad (4.7.b)$$

Nous obtenons :

$$n_{T0} - n_T = \sum_i p_i n_{iH} = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} n_{i0} \quad (4.8)$$

Donc le nombre de moles d'eau « liée » s'exprime par :

$$n_{iH} = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} n_{i0} \quad (4.9)$$

n_{iH} est bornée entre 0 (pas d'hydratation) et n_{IT} (toute l'eau de la solution est « liée » aux solutés).

D'autre part, le nombre de moles d'eau libre s'écrit :

$$n_{iL} = x_1 n_T = x_1 (n_{T0} - n_{iH}) \quad (4.10)$$

D'après la relation 4.10 et la relation 4.3, nous pouvons écrire :

$$n_{iH} (n_{T0} - n_{iH}) + n_{iH} = n_{IT} \quad (4.11)$$

ou encore :

$$n_{iH} (1 - x_1) + x_1 n_{T0} - n_{IT} = 0 \quad (4.12)$$

La fonction qui traduit le bilan sur les molécules d'eau s'écrit donc :

$$f(x_1) = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} n_{i0} (1 - x_1) + x_1 n_{T0} - n_{IT} = 0 \quad (4.13)$$

Cette équation doit être résolue pour déterminer les différentes fractions molaires.

Il s'agit d'une fonction complexe de x_1 car, rappelons le, dans le chapitre III nous avons vu que l'expression de α_i est la suivante :

$$\alpha_i = \frac{\gamma_{iL}^*}{\gamma_{iH}^*} K_i^* (\gamma_1 x_1)^{p_i} \quad (4.14)$$

γ_{iL}^* , γ_{iH}^* et γ_1 dépendent de la composition du mélange $f = \{x_1, x_{iL}, x_{iH} \text{ et } x_j\}$; celle-ci est donnée par les relations suivantes :

$$x_1 = \frac{n_{iL}}{n_T} = \frac{n_{iT} - n_{iH}}{n_{T0} - n_{iH}} \quad (4.15)$$

$$\text{avec } n_{iH} = \frac{n_{iT} - x_1 n_{T0}}{1 - x_1} \quad (4.16)$$

$$x_{iH} = \frac{n_{iH}}{n_T} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - n_{iH}} \left(\frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.17)$$

$$x_{iL} = \frac{n_{iL}}{n_T} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - n_{iH}} \left(\frac{1}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.18)$$

$$x_j = \frac{n_{j0}}{n_{T0} - n_{iH}} \quad (4.19)$$

Pour résoudre ce système, la méthode que nous avons utilisée est la suivante :

Pour une valeur de x_1 connue, nous calculons successivement :

$$n_{iH} = \frac{n_{iT} - x_1 n_{T0}}{1 - x_1} \quad (4.16)$$

et

$$x_j = \frac{n_{j0}}{n_{T0} - n_{iH}} \quad (4.19)$$

On estime ensuite la valeur de α_i :

$$\alpha_i^{(estim)} = \left[\frac{\gamma_{iL}^*}{\gamma_{iH}^*} \gamma_1^{p_i} \right]^{(estim)} K_i^* x_1^{p_i} \quad (4.20)$$

$$x_{iH}^{(estim)} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - n_{iH}} \left(\frac{\alpha_i^{(estim)}}{1 + \alpha_i^{(estim)}} \right) \quad (4.21)$$

$$x_{iL}^{(estim)} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - n_{iH}} \left(\frac{1}{1 + \alpha_i^{(estim)}} \right) \quad (4.22)$$

Cette dernière boucle (relations 4.20, 4.21 et 4.22), qui permet d'obtenir les valeurs de α_i , x_{iH} et x_{iL} est itérative.

Avec les valeurs de α_i , x_{iH} et x_{iL} qui correspondent à la valeur précédente de x_1 , l'équation 4.13 ($f(x_1)=0$) est résolue de façon à déterminer la nouvelle valeur de x_1 . Avec cette dernière, les nouvelles valeurs de α_i , x_{iH} et x_{iL} sont recalculées et ainsi de suite jusqu'à convergence.

Cette procédure, empirique, a montré une très grande robustesse et n'a jamais posé de problèmes de convergence, y compris dans le cas de solutions complexes et concentrées, à condition que la fonction soit correctement encadrée au départ. Ceci a été formulé comme suit :

Les deux bornes de $f(x_1)$ sont :

- Toute l'eau du mélange est « liée »: $x_1 = 0$

Dans ce cas :

$$n_{iH} = n_{iT} \quad (4.23)$$

$$\alpha_i = 0 \quad (4.24)$$

$$x_{iH} = 0 \quad (4.25)$$

$$x_{iL} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - n_{iH}} \quad (4.26)$$

La fonction $f(x_1)$ s'écrit alors ainsi :

$$f(x_1) = -n_{1T} \quad (4.27)$$

- Toute l'eau du mélange est libre (pas d'hydratation des solutés) : $x_1 = \frac{n_{1T}}{n_{T0}}$

Ceci donne :

$$n_{1H} = 0 \quad (4.28)$$

$$\alpha_i = \left[\frac{\gamma_{iL}^*}{\gamma_{iH}^*} \gamma_i^{p_i} \right] K_i^* \left(\frac{n_{1T}}{n_{T0}} \right)^{p_i} \quad (4.29)$$

$$x_{iH} = \frac{n_{i0}}{n_{T0}} \left(\frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.30)$$

$$x_{iL} = \frac{n_{i0}}{n_{T0}} \left(\frac{1}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.31)$$

La fonction $f(x_1)$ devient :

$$f(x_1) = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} (1 - x_1) n_{i0} \quad (4.32)$$

ou encore :

$$f(x_1) = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} \left(\frac{n_{T0} - n_{1T}}{n_{T0}} \right) n_{i0} > 0 \quad (4.33)$$

Les relations 4.27 et 4.33 définissent deux bornes positives et négatives de la fonction, qui encadrent donc la racine. La solution $f(x_1)=0$ est d'autant plus proche de la borne que les α_i sont petits et donc les K_i^* petites également.

Il est possible de trouver un encadrement plus serré, s'il y a suffisamment d'eau disponible pour solvater toutes les espèces, et de définir la borne négative de façon plus resserrée.

1- Il y a suffisamment d'eau disponible pour tout solvater : $\sum_i p_i n_{i0} < n_{1T}$

$$x_1 = \frac{n_{1T} - n_{1H}}{n_{T0} - n_{1H}} = \frac{n_{1T} - \sum_i p_i n_{i0}}{n_{T0} - \sum_i p_i n_{i0}} \quad (4.34)$$

$$\text{avec } n_{1H} = \sum_i p_i n_{iH} \quad (4.2)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\alpha_i = \left[\frac{\gamma_{iL}^*}{\gamma_{iH}^*} \gamma_i^{p_i} \right] K_i^* x_1^{p_i} \quad (4.35)$$

$$x_{iH} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - \sum_i p_i n_{i0}} \left(\frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.36)$$

$$x_{iL} = \frac{n_{i0}}{n_{T0} - \sum_i p_i n_{i0}} \left(\frac{1}{1 + \alpha_i} \right) \quad (4.37)$$

Donc $f(x_1)$ s'écrit ainsi :

$$f(x_1) = - \left[\frac{n_{T0} - n_{1T}}{n_{T0} - \sum_i p_i n_{i0}} \right] \sum_i \frac{p_i n_{i0}}{1 + \alpha_i} < 0 \quad (4.38)$$

-2- Il n'y a pas suffisamment d'eau disponible pour tout solvater : $\sum_i p_i n_{i0} > n_{1T}$

La borne à considérer dans ce cas est : $x_1 = 0$ et $n_{1H} = n_{1T}$ (voir (1)).

$$\alpha_i = 0 \quad (4.24)$$

$$f(x_1) = -n_{1T} \quad (4.27)$$

On revient à la définition précédente.

Ayant donc encadré la racine, pour une valeur de x_1 donnée, on calcule $f(x_1)$ et on applique une méthode des cordes avec la borne de signe opposé jusqu'à convergence du processus.

En résumé, dans cette partie nous calculons une fonction $f(x_1)=0$ en appliquant l'expression générale suivante :

$$f(x_1) = \sum_i p_i \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_i} n_{i0} (1 - x_1) + x_1 n_{T0} - n_{1T} = 0 \quad (4.13)$$

Les α_i sont des fonctions complexes de x_1 . La fonction $f(x_1)$ peut être encadrée par rapport à la présence ou non de l'eau dans le mélange.

ANNEXE 5 : DEVELOPPEMENT EN SERIE DE TAYLOR **DES MODELES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITE**

Pour un binaire eau (1) – soluté solide (2), nous pouvons utiliser la relation de Gibbs-Duhem pour établir des expressions analytiques simples entre γ_1 et γ_2 permettant de calculer γ_2 à partir de γ_1 . Il existe ainsi, de nombreuses tables où figurent des coefficients d'activité de solutés (Robinson et Stokes, 1955 ; Miyajima *et al.*, 1983) qui peuvent être exploitées grâce à la relation de Gibbs-Duhem pour calculer l'activité de l'eau. Rappelons que les valeurs d'activité des sels proviennent de mesures de l'activité de l'eau.

L'ensemble de ces données est généralement exprimé à température et pression constantes ; c'est pourquoi nous nous intéressons essentiellement ici à la conversion de données d'activité pour des mélanges binaires en fonction de la composition. Il convient donc de choisir une expression analytique simple entre γ_1 et x_2 ou x_1 . Les développements limités de Taylor suivant les puissances de x_2 sont bien adaptés à ce type de traitement car les mélanges considérés sont généralement assez dilués (fraction molaire des solutés peu importante). Il est toutefois indispensable de différencier les solutés ioniques des autres car l'évolution des coefficients d'activité en fonction de x_1 n'obéit pas à la même loi polynomiale.

- Soluté non ionique :

Nous choisissons d'écrire pour l'eau un développement limité au troisième terme :

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 + B x_2^3 + C x_2^4 \quad (5.1)$$

où A, B, C sont les coefficients de la corrélation.

L'application de l'expression (5.1) a montré qu'un développement limité au troisième terme est suffisant pour représenter les données expérimentales relatives aux solutions binaires non ioniques. Le nombre de termes peut toutefois être augmenté si nécessaire.

En appliquant la relation I.79, l'expression du coefficient d'activité du soluté, défini par rapport à un ER à dilution infinie, est :

$$\ln \gamma_2^* = -A x_2 (2 - x_2) - B x_2^2 \left(\frac{3}{2} - x_2 \right) - C x_2^3 \left(\frac{4}{3} - x_2 \right) \quad (5.2)$$

Le calcul de $\ln \gamma_2^*$ a été explicité avec un ER à dilution infinie car c'est la normalisation la plus simple, en l'absence de modèle de solution liquide permettant le calcul de $\ln \gamma_2^*$ lorsque x_2 tend vers 1.

Il faut bien garder présent à l'esprit que ces relations ne sont valables que pour des solutions relativement diluées et à T et P fixées.

A partir des données d'activité disponibles, la démarche consiste à identifier les paramètres A, B, C avec les relations 5.1 et 5.2. Ces équations permettent ensuite de représenter les courbes d'activité de l'eau et du soluté. Notons que pour calculer le coefficient d'activité $\ln \gamma_2^*$ à la fraction molaire x_2 , il est nécessaire de disposer de l'évolution de $\ln \gamma_1$ entre 0 et x_2 , ce qui est conforme aux relations I.78 et I.79.

- Soluté ionique :

La relation I.79 peut être employée pour représenter les propriétés d'activité des solutions ioniques. La difficulté est de trouver une expression correcte pour $\ln \gamma_1$. Un développement limité suivant les puissances entières de $x_{\pm}$ ne convient pas; les modèles de solutions ioniques conduisent à des développements suivant les puissances des $x_{\pm}^{1/2}$.

En posant :

$$\ln \gamma_1 = A x_{\pm}^{1/2} \quad (5.3)$$

on a:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = A x_{\pm}^{-1/2} (x_{\pm} + 1) \quad (5.4)$$

Ce développement ne convient pas car si $x_{\pm} \rightarrow 0$, la valeur de $\ln \gamma_{\pm}^* \rightarrow \pm \infty$.

De façon plus générale, on démontre à partir de la relation I.79 que l'exposant du premier terme du développement doit être strictement supérieur à 1. Nous commençons donc le développement limité à la puissance 3/2, l'analyse des données bibliographiques de Robinson et Stokes (1955) à partir de ce type de développement a conduits à l'utilisation d'une expression à sept termes, ce qui conserve comme pour la relation 5.1 un développement de $\ln \gamma_1$ jusqu'à l'ordre 5 :

$$\ln \gamma_1 = A_1 x_{\pm}^{3/2} + A_2 x_{\pm}^2 + A_3 x_{\pm}^{5/2} + A_4 x_{\pm}^3 + A_5 x_{\pm}^{7/2} + A_6 x_{\pm}^4 + A_7 x_{\pm}^{9/2} \quad (5.5)$$

La relation pour $\ln \gamma_{\pm}^*$ correspondante est :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}^* = & -A_1 x_{\pm}^{1/2} (3 - x_{\pm}) - A_2 x_{\pm} (2 - x_{\pm}) - A_3 x_{\pm}^{3/2} \left(\frac{5}{3} - x_{\pm} \right) \\ & - A_4 x_{\pm}^2 \left(\frac{3}{2} - x_{\pm} \right) - A_5 x_{\pm}^{5/2} \left(\frac{7}{5} - x_{\pm} \right) - A_6 x_{\pm}^3 \left(\frac{4}{3} - x_{\pm} \right) \\ & - A_7 x_{\pm}^{7/2} \left(\frac{7}{9} - x_{\pm} \right) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Tous ces développements limités sont des expressions simples, faciles à mettre en œuvre, et qui permettent de tester la validité des données expérimentales disponibles, et de les utiliser pleinement.

Résumé : Un modèle physico-chimique prédictif a été développé pour représenter les propriétés d'équilibre dans des solutions aqueuses simples et mixtes. La partie physique du modèle utilise le modèle de contribution de groupes UNIFAC modifié par Larsen *et al.* (1987), associé à un terme électrostatique issu du modèle Pitzer Debye-Hückel (Achard, 1992). La partie chimique, qui constitue l'originalité de ce travail, tient compte des interactions chimiques entre les molécules par un équilibre d'hydratation conduisant à la formation en une seule étape d'une nouvelle espèce n-hydratée dans le mélange. n, le nombre d'hydratation et K, la constante d'équilibre d'hydratation de l'espèce hydratée, sont les deux paramètres indépendants de cette partie chimique. La représentation des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques et non électrolytiques a conduit, dans un premier temps, à identifier les deux paramètres n et K ainsi que les paramètres d'interaction entre les ions et l'eau. Les valeurs des paramètres d'interaction et les groupes fonctionnels d'origine des espèces non électrolytiques n'ont pas été modifiés. De plus, il n'y a pas eu d'introduction de nouveaux groupes fonctionnels. Dans un deuxième temps, le modèle développé a été utilisé pour prédire d'autres propriétés d'équilibre, telles que le pH, l'activité de l'eau, les températures de fusion et d'ébullition et la solubilité des solutés dans des mélanges aqueux binaires, ternaires ou mixtes, contenant des espèces neutres (sucres, polyols) et/ou électrolytiques (sels, acides, bases).

Mots clés : modèle physico-chimique, nombre d'hydratation, propriétés d'équilibre, prédiction.

Abstract : A physical-chemical predictive model is proposed to describe the equilibrium properties of binary and multicomponent aqueous solutions. The physical part of the model uses the UNIFAC group-contribution model as modified by Larsen *et al.* (1987), combined to an electrostatic term given by the Pitzer Debye-Hückel model (Achard, 1992). The chemical part, which is the original part of this work, accounts for the chemical interaction between molecules and water by an hydration equilibrium with the formation of a n hydrated molecule in a single stage process; n, the hydration number, and K, the hydration equilibrium constant, of the hydrated molecule, are the two independent parameters in this part. The description of the thermodynamic properties of aqueous electrolytic and non electrolytic solutions required the identification of the two parameters n and K and the interaction parameters between ions and water. The original functional groups and the structural and interaction parameter values of non electrolytic molecules are maintained and introducing new groups was not necessary. The developed model was used to predict other equilibrium properties such as pH, water activity, freezing and boiling point temperatures, and solubility of solutes in binary, ternary or multi aqueous systems containing neutral (sugar, sugar alcohols) and/or electrolytic species (salts, acids, bases).

Keywords: physical-chemical model, hydration number, equilibrium properties, estimation.