



HAL
open science

Caractérisation multi-échelle des interactions sucre-électrolyte pour une meilleure compréhension du transfert en nanofiltration

Johanne Teychené

► **To cite this version:**

Johanne Teychené. Caractérisation multi-échelle des interactions sucre-électrolyte pour une meilleure compréhension du transfert en nanofiltration. Sciences de la Terre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30339 . tel-02103241

HAL Id: tel-02103241

<https://theses.hal.science/tel-02103241v1>

Submitted on 18 Apr 2019

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Johanne Teychené

le 24 novembre 2017

Titre :

CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLE DES INTERACTIONS SUCRE / ELECTROLYTE
POUR UNE MEILLEURE COMPREHENSION DU TRANSFERT EN NANOFILTRATION

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, CNRS, Université de Toulouse

Directeur/trice(s) de Thèse :

Sylvain Galier, Maître de Conférences, LGC, Université de Toulouse

Jury :

Claude-Gilles DUSSAP, Professeur, Université Clermont-Auvergne (Rapporteur)

Anthony SZYMCZYK, Professeur, Université de Rennes (Rapporteur)

Patrick BOURSEAU, Professeur, GEPEA, Université de Bretagne Sud (Examinateur)

Laurent MARON, Professeur, LPCNO, Université de Toulouse (Examinateur)

Hélène ROUX-de BALMANN, Directeur de recherche, LGC, CNRS, Université de Toulouse
(Examinatrice)

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue au cours de ce travail pour leur générosité, leur bonne humeur et leur intérêt vis à vis de la recherche scientifique.

En premier lieu, je remercie Patrick BOURSEAU pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie également Claude-Gilles DUSSAP et Anthony SZYMCZYK pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement, Sylvain GALIER, qui a dirigé cette thèse, pour m'avoir guidée, conseillée, encouragée et pour son soutien inestimable tout au long de cette thèse. Merci d'avoir cru en moi ! Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie et tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier Hélène ROUX-DE BALMANN pour son accueil au sein de l'équipe. Je la remercie pour sa disponibilité, l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et ses précieux conseils.

J'exprime également ma profonde gratitude à Laurent MARON pour m'avoir fait confiance, pour ses conseils avisés et sa bonne humeur.

Je souhaite également remercier tous mes amis et collègues du Laboratoire de Génie Chimique pour les moments passés ensemble et tous les fous rires que l'on a pu avoir : Flavie, Anaïs, Arthur, Thomas, Paul, Le, Yandi, Ioannis, Waritha, Emelyne,... J'ai passé trois superbes années en votre présence !

Enfin, un grand merci à mes parents pour m'avoir soutenue dans mes décisions.

Je ne pourrais finir ces remerciements sans penser à mon mari, Sébastien, et mes enfants, Capucine et Gabriel, dont l'affection, l'amour et le soutien m'ont été d'un grand réconfort et m'ont permis de mener à bien ce travail. Je vous aime !

Table des matières

Table des matières

Avant-propos	12
CHAPITRE I : Elements bibliographiques	16
I. Rôle de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres	17
I.1 Impact de l'électrolyte sur le transfert	17
I.2 Identification des phénomènes mis en jeu	18
II. Phénomènes d'hydratation	20
II.1 Hydratation d'un ion	20
II.2 Hydratation d'un sucre dans l'eau	24
II.3 Hydratation d'un sucre en présence d'électrolyte	26
II.3.1 Méthodes de caractérisation thermodynamiques	26
II.3.2 Volume molaire apparent	28
II.3.3 Caractérisation de l'hydratation du sucre en présence d'électrolyte	30
III. Simulation moléculaire	33
III.1 Généralités	33
III.2 Simulation moléculaire dans les systèmes sucre / électrolyte	36
III.2.1 Interactions soluté / eau	36
III.2.2 Interactions soluté / co-soluté	37
Objectifs et approche proposée	39
CHAPITRE II : Mise en place de l'étude expérimentale	44
I. Solutés et techniques d'analyse	45
II. Caractérisation de l'hydratation des sucres	47
II.1 Approche macroscopique : méthode thermodynamique	47
II.1.1 Méthode densitométrique	47
II.1.2 Propriétés volumiques	49
II.2 Approche microscopique : mécanique quantique	51
II.2.1 Quelques éléments de chimie quantique	51
II.2.2 Fondations de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT)	57
II.2.3 Bases d'orbitales atomiques	59
II.2.4 Méthodologie	61
III. Etude du transfert de matière en diffusion	63

III.1	Membrane et conditionnement	63
III.2	Expériences de diffusion	64
	Conclusion	67
CHAPITRE III : Impact des interactions triples sucre / ion / eau sur l'hydratation des sucres : approche thermodynamique		
		70
I.	Résultats	71
I.1	Volume molaire partiel standard	71
I.2	Volume molaire partiel standard de transfert	77
II.	Influence de l'électrolyte sur l'hydratation du sucre	79
II.1	Interactions sucre / électrolyte	79
II.2	Interactions sucre / cation	80
II.3	Interactions sucre / anion	86
II.4	Nombres d'hydratation	88
	Conclusion	94
Chapitre IV : Etude des propriétés des ions à l'échelle microscopique : approche par mécanique quantique		
		98
I.	Hydratation des ions seuls	99
I.1	Méthodologie	99
I.2	Propriétés d'hydratation	102
I.2.1	Illustration de la démarche : Cas de Li^+	102
I.2.2	Cas des autres ions	106
I.3	Synthèse des propriétés d'hydratation	112
I.3.1	Propriétés des cations	112
I.3.2	Propriétés des anions	114
II.	Hydratation des ions en présence de leur contre-ion	116
II.1	Méthodologie	116
II.2	Propriétés d'hydratation	118
II.2.1	Illustration de la démarche : Cas de LiCl	118
II.2.2	Cas des autres électrolytes	124
II.3	Synthèse des propriétés d'hydratation	132
	Conclusion	140

Chapitre V : Phénomènes d'hydratation dans les systèmes sucre / électrolyte à l'échelle moléculaire	144
I. Etude des systèmes sucre / eau	145
I.1 Méthodologie	145
I.2 Propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau	146
II. Etude des systèmes sucre / cation / eau	155
II.1 Méthodologie	155
II.2 Application au système glucose / Na ⁺ / H ₂ O	156
II.2.1 Interactions binaires	156
II.2.2 Interactions ternaires glucose / Na ⁺ / H ₂ O	164
II.3 Influence de la position initiale du cation	165
II.4 Interactions sucre / eau	167
II.5 Interactions cation / eau	170
II.6 Interactions sucre / cation	172
III. Etude des systèmes sucre / électrolyte	179
III.1 Méthodologie	179
III.2 Impact de la présence de l'anion	179
III.3 Impact de la nature de l'anion	181
Conclusion	184
Chapitre VI : Relation entre les propriétés d'hydratation des espèces aux différentes échelles et le transfert de sucre en nanofiltration	188
I. Propriétés d'hydratation des espèces aux différentes échelles	189
I.1 Introduction	189
I.2 Corrélation entre les grandeurs macroscopiques et microscopiques	190
I.2.1 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et l'énergie d'hydratation des sucres ($H_{S/W}$)	190
I.2.2 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et le nombre de coordinations des ions dans l'eau (CN)	193
I.2.3 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C^+}$)	202
I.2.4 Synthèse : deshydratation des sucres vs. propriétés des ions	205
II. Propriétés d'hydratation et grandeurs de transfert	208
II.1 Grandeurs de transfert	208
II.2 Relation entre le transfert de sucre et les propriétés des espèces	212

II.2.1	Relation entre le nombre de coordinations du cation (CN), le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{\text{inter S/C}^+}$) et le transfert de sucre (β)	213
II.2.2	Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et leur transfert (β)	215
II.2.3	Relation entre le nombre d'hydratation des sucres et leur taille	219
Conclusion		222
Conclusion générale et perspectives		226
Nomenclature		234
Références bibliographiques		240
Annexes		258
Annexe A1	: Analyse thermogravimétrique des poudres	258
Annexe A2	: Volumes molaires apparents des sucres dans l'eau et en solution électrolytique à 298,15 K.	262
Annexe A3	: Propriétés d'hydratation des ions	278
Annexe A4	: Energie d'interaction ternaire	284
Annexe A5	: Propriétés d'hydratation de LiCl et KCl	285
Annexe A6	: Propriétés des espèces dans les systèmes sucre / cation / eau	286
Annexe A7	: Propriétés des espèces dans les systèmes sucre/électrolyte	288
Annexe A8	: Flux additionnel de sucre et nombre d'hydratation	290
Liste des travaux		292

Avant-Propos

Avant-propos

Depuis quelques années, une part importante des recherches menées dans le domaine du génie des procédés est consacrée à l'intensification des opérations déjà existantes, motivée par des contraintes économiques et environnementales de plus en plus sévères. Simultanément, les applications évoluent vers le traitement de fluides de plus en plus complexes contenant en proportions variables des sels en mélange avec des composés organiques, qu'il s'agisse de molécules cibles valorisables ou de polluants. C'est le cas en particulier dans les domaines de l'agroalimentaire (production d'acides organiques, industrie des sucres, produits laitiers...) et de l'environnement (traitements d'effluents, de lixiviats, de saumures...).

Les techniques de séparation jouent un rôle déterminant dans l'intensification des procédés. En effet, elles permettent à la fois de diminuer les rejets et d'augmenter les niveaux de recyclage au sein même de la chaîne d'opérations unitaires. Par ailleurs, si l'optimisation des procédés classiques constitue une voie directe d'amélioration, la modification des procédés de production eux-mêmes, destinée à intégrer des opérations plus « propres » en est une autre. Les enjeux économiques et sociétaux sont très importants. En effet, la maîtrise des processus concernés constitue un point clé pour le développement des procédés de séparation, afin de minimiser les coûts économiques tout en réduisant l'impact sur l'environnement des procédés.

Parmi ces techniques, les opérations de séparations membranaires, de par leur sélectivité et leur capacité à traiter des milieux dilués ou concentrés ont un rôle clé dans la recherche de solutions à ces défis. En effet, elles s'appuient sur des fondamentaux favorables, comme des barrières thermodynamiques minimales dans les transformations, ne nécessitant pas l'intervention de composés chimiques tiers. Ainsi, le coût d'exploitation modéré, l'utilisation réduite d'énergie et le respect plus poussé de l'environnement prédisposent les procédés membranaires au développement de procédés intensifiés du point de vue industriel.

Les techniques membranaires telles que la nanofiltration (NF) et l'électrodialyse (ED) sont basées sur le transport sélectif, gouverné par des effets stériques et/ou électrostatiques, sous l'effet de gradient de pression ou de potentiel électrique. Ces opérations, en pleine expansion depuis plus d'une dizaine d'années, constituent une alternative intéressante pour développer des procédés performants, capables de traiter ou d'utiliser des fluides contenant en proportions variables des espèces organiques et minérales.

Cependant leur développement reste encore freiné pour diverses raisons, et en particulier eu égard à la difficulté d'en prévoir les performances lorsque la composition

ionique des fluides à traiter varie ou que de nouveaux usages, plus exigeants, sont considérés.

En effet, des travaux récents ont montré que les performances d'opérations membranaires, nanofiltration et électrodialyse, peuvent varier de façon significative en fonction de la composition ionique (nature et concentration des sels) des fluides à traiter. Seule une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu dans les procédés peut permettre de lever ces verrous. Le transfert de matière à travers les membranes, qui est la clé de ces procédés, dépend des interactions triples entre le polymère, l'eau et les solutés (ions, espèces organiques).

D'une part, les travaux menés au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) sur le procédé d'électrodialyse, qui met en œuvre des membranes échangeuses d'ions, ont montré que ce sont les interactions entre les solutés et le matériau (polymère) constitutif de la membrane qui fixent les performances [1]. Plus récemment, dans le cas particulier d'une membrane échangeuse de cations, des travaux de modélisation moléculaire ont permis de montrer que les interactions cation / membrane / eau modifient les propriétés structurales du polymère à l'échelle moléculaire et que ces modifications sont responsables des variations des propriétés de transfert à l'échelle macroscopique [101].

D'autre part, contrairement à l'électrodialyse, les études menées sur la nanofiltration, ont montré que la variation des performances de la séparation est principalement fixée par les interactions entre le soluté et l'électrolyte. Plus précisément, la détermination de grandeurs thermodynamiques, caractérisant l'état d'hydratation des solutés dans différentes solutions électrolytiques, a permis de valider l'hypothèse de la diminution de la taille apparente du soluté consécutive à sa déshydratation, pour expliquer l'augmentation du transfert d'un soluté neutre en présence d'électrolyte [2].

Ainsi, les travaux menés au LGC ont permis de montrer qu'en fonction du type de membrane et du régime de transfert, l'augmentation du transfert est majoritairement gouvernée par la modification des propriétés de la structure de la membrane (interactions matériau / électrolyte) ou par la modification des propriétés des solutés (interactions soluté / électrolyte). Dans tous les cas néanmoins, la variation du transfert des solutés neutres liée à la présence d'électrolyte a été corrélée à l'hydratation des ions.

Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux est d'étudier les interactions soluté neutre / électrolyte afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert à travers les membranes. La méthodologie envisagée s'appuie sur des approches expérimentales et théoriques à différentes échelles. L'approche originale proposée consiste d'une part à caractériser les interactions soluté neutre / électrolyte, et plus particulièrement l'hydratation des espèces, aux niveaux macroscopique et microscopique, et d'autre part, à étudier la relation entre les propriétés physico-chimiques des solutions ainsi obtenues et les grandeurs de transfert.

CHAPITRE I :
Elements bibliographiques

CHAPITRE I : Elements bibliographiques

Ce chapitre présente l'étude bibliographique permettant de situer le cadre de notre étude qui consiste à approfondir la connaissance des interactions sucre / électrolyte afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert à travers des membranes.

Dans un premier temps, les travaux antérieurs, mettant en évidence l'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes sont présentés.

Le transfert de solutés à travers des membranes et plus particulièrement leur dépendance vis-à-vis de la composition ionique, sont discutés. Les différentes hypothèses permettant d'expliquer la variation du transfert des espèces au travers les membranes sont également présentées.

Les études antérieures ont mis en évidence le rôle déterminant de l'hydratation des solutés vis-à-vis du transfert à travers des espèces neutres à travers les membranes. Ainsi, les phénomènes d'hydratation des solutés (chargés et non chargés) sont décrits dans une seconde partie.

A l'échelle macroscopique, la méthode thermodynamique, basée sur la détermination des propriétés volumiques des solutés, est décrite. Cette méthode permet de déterminer des grandeurs pertinentes caractérisant les phénomènes d'hydratation, intimement liés aux interactions sucre / électrolyte.

La modification de l'hydratation des espèces en présence d'électrolyte, peut être décrite à l'échelle microscopique en utilisant la modélisation moléculaire. Les principales méthodes, avec leurs avantages, leurs inconvénients et leurs domaines d'utilisation sont également présentées.

Enfin, dans une dernière partie, les objectifs de l'étude ainsi que l'approche proposée sont décrits.

I. Rôle de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres

I.1 Impact de l'électrolyte sur le transfert

Ces 15 dernières années, différents travaux ont montré que la présence d'électrolyte modifie de manière significative les performances de la nanofiltration (NF) et de l'électrodialyse (ED), du fait de la modification du transfert des espèces neutres [3–5].

L'influence de la composition ionique sur le transfert d'espèces neutres à travers des membranes de NF a été rapportée par plusieurs équipes dans le monde. Une revue des principaux travaux disponibles dans la littérature a été effectuée dans la thèse de Virginie Boy [6]. Les observations effectuées au cours de ces travaux ont ensuite été confirmées par de nouvelles études [1,2,7–10]. Wang et al. ont été les premiers à mettre en évidence l'influence de l'électrolyte sur le transfert d'espèce neutre lors de la déminéralisation de mélange glucose / NaCl par nanofiltration [11]. Ils ont montré que le transfert du glucose augmente en présence de NaCl, et que son augmentation est d'autant plus importante que la concentration en NaCl est élevée (augmentation maximale du transfert de l'ordre de 20%). Des tendances similaires ont été observées par la suite et ce, quelles que soient la membrane utilisée [1–3,5,7,8,11–16] et la concentration en électrolyte [9,10].

Par ailleurs, des études ont permis de montrer un lien entre l'augmentation du transfert et la concentration en électrolyte dans le perméat [17]. Plus précisément, il a été établi que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte dans le perméat est élevée.

Enfin, des travaux ont permis d'établir un lien entre l'hydratation des ions et le transfert des espèces neutres à travers la membrane. En effet, il a été démontré que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que l'ion est hydraté [2].

Plus récemment, l'influence de la composition ionique sur le transfert de sucre a été étudiée avec une même membrane de nanofiltration pour deux modes de transfert, filtration et diffusion [2,7]. Des résultats conformes aux études antérieures ont été obtenus. En régime de filtration, il a également été observé qu'il était difficile d'obtenir des variations significatives du transfert de sucre dès lors que les ions ont des rétentions élevées. L'étude en régime de diffusion a permis de s'affranchir de la rétention des ions et d'utiliser une gamme d'électrolytes plus variée. Cette étude a montré que, malgré la spécificité liée aux deux modes de transfert, les phénomènes mis en évidence en filtration et en diffusion sont identiques.

En résumé, l'originalité de ces résultats réside dans le caractère transversal des phénomènes mis en évidence, communs à des systèmes mettant en œuvre des espèces, des membranes et des forces agissantes de natures différentes. Dans tous les cas, il a été montré que l'augmentation du transfert est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte est élevée et qu'elle dépend de la nature de l'électrolyte. Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif, une corrélation a été établie entre l'augmentation du transfert et l'hydratation des ions.

I.2 Identification des phénomènes mis en jeu

Le transfert d'une espèce neutre à travers une membrane est essentiellement gouverné par des effets stériques, dépendant du rapport entre la taille de l'espèce et celle des pores de la membrane. Ainsi, l'augmentation du transfert observée en présence d'électrolyte peut provenir d'une augmentation de la taille des pores, d'une diminution de la taille apparente de l'espèce ou, d'une contribution des deux phénomènes.

Afin d'expliquer l'augmentation de transfert du soluté en présence d'électrolyte, plusieurs hypothèses ont été avancées [18,19]:

- une augmentation de la taille apparente des pores, due à des effets électrostatiques, lorsque la concentration des contre-ions augmente [3,9,11,12]. D'une part, l'augmentation de la taille apparente des pores est expliquée par une diminution de l'épaisseur de la double couche dans les pores [11]. D'autre part, l'augmentation des répulsions électrostatiques, entre les charges de la membrane et les co-ions de l'électrolyte, serait susceptible de conduire à une augmentation du rayon de pores, suivant un mécanisme couramment appelé gonflement des pores ou « pore swelling » [17].

- une distribution de taille différente des pores de la membrane. En effet, la diminution du flux de solvant en présence d'électrolyte peut induire une diminution plus prononcée du flux de soluté à travers les pores de faibles rayons comparée à celle dans les pores de rayons plus élevées [17]. Ainsi, il en résulte une augmentation de la taille apparente des pores.

- une augmentation de la viscosité de la solution [10]. En effet, l'augmentation de la viscosité de la solution avec la concentration en électrolyte, a pour effet de limiter la rétrodiffusion du soluté dans la couche de diffusion. Ainsi, l'augmentation de la concentration du soluté à la surface de la membrane peut entraîner une augmentation de son transfert.

- une modification des interactions entre le soluté et la membrane [18]. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'une espèce chimique polarisable est susceptible d'interagir avec une membrane chargée. La rétention de l'espèce dépend alors des propriétés de charge du soluté et de la membrane.

- une déshydratation partielle du soluté [2,3,5,7,9,12,13]. En présence d'électrolyte, la baisse de la taille apparente du soluté conduit à une augmentation de son transfert au travers les pores de la membrane. Cette hypothèse s'appuie sur des travaux qui ont montré l'influence de la composition ionique sur l'hydratation des sucres (xylose, arabinose, glucose et galactose) en présence de NaCl [20].

Le ou les mécanismes à l'origine de la variation du transfert des solutés en présence d'électrolyte est une question controversée et, outre le fait que les hypothèses proposées nécessitent une validation plus approfondie, la relation entre le transfert de matière et la composition ionique a très peu été étudiée. A titre d'exemple, l'impact du gonflement de pores nécessite de supposer une certaine élasticité de la membrane. Par ailleurs, les paramètres calculés à partir des données de transfert en NF indiquent que la taille des pores et l'épaisseur de la membrane augmentent avec l'augmentation de la concentration en sel. Cependant, à l'heure actuelle, aucune méthode de caractérisation ne confirme les effets du sel sur la taille et l'épaisseur des pores de la membrane. Les hypothèses proposées nécessitent une validation plus approfondie.

A ce jour, seule l'hypothèse de la déshydratation des solutés a été étudiée dans le cadre de la thèse de Virginie Boy [6].

Cette étude a confirmé que la présence d'électrolyte conduit à une augmentation du transfert à travers une membrane de NF et que cette augmentation dépend de la nature de l'électrolyte. Cependant, l'amplitude des variations de transfert observées est très différente en fonction du régime de transfert (diffusion ou filtration).

Ces travaux ont également permis de montrer que l'impact de la modification des propriétés de la membrane sur le transfert de sucre est négligeable. La variation du transfert de l'espèce neutre est alors principalement gouvernée par la modification des propriétés des solutés, dépendante de la composition ionique [2,7].

L'étude de l'impact de plusieurs électrolytes en régime de diffusion a permis de conforter la corrélation entre la variation du transfert et l'état d'hydratation des ions [2]. Plus précisément, ces travaux ont montré que l'augmentation du transfert de sucre, due à l'impact de l'électrolyte sur les propriétés du soluté, est d'autant plus importante que les ions en solution sont hydratés :



Ces travaux ont également permis d'évaluer la pertinence physique de la déshydratation. En effet, la diminution de la taille du soluté neutre, induite par l'addition de l'électrolyte, a été quantifiée à l'aide d'un modèle hydrodynamique décrivant les phénomènes de transport à partir de la détermination de paramètres caractéristiques des systèmes (rayons de pores et de soluté). Pour l'ensemble des conditions considérées, la diminution de la taille des sucres en présence d'électrolyte n'excède pas 0,10 nm. Ainsi, les variations obtenues, de l'ordre de grandeur d'une fraction de molécule d'eau (de l'ordre

de 0,15 nm) ont mis en évidence que l'hypothèse de déshydratation des sucres est pertinente.

Enfin, la détermination des propriétés volumiques, qui caractérisent l'état d'hydratation des sucres en solution électrolytique, a montré que, quel que soit le système sucre / électrolyte considéré, les interactions dominantes sont celles entre les groupements hydrophiles du sucre et les ions de l'électrolyte. Cette étude a également permis d'établir une corrélation entre la déshydratation des sucres et l'augmentation de leur transfert en présence d'électrolyte. En effet, la déshydratation du sucre et son transfert sont d'autant plus importants que l'électrolyte est concentré ou constitué d'ions plus hydratés.

L'ensemble de cette étude conforte clairement l'hypothèse de déshydratation des solutés neutres en présence d'ions, entraînant une augmentation de leur transfert.

Cependant, la nature des interactions sucre / électrolyte ainsi que la relation entre le transfert de matière et la composition ionique nécessitent d'être approfondies.

II. Phénomènes d'hydratation

Les phénomènes d'hydratation suscitent un vif intérêt dans le domaine de la physique, de la chimie ou encore de la biologie [21,22]. Au voisinage d'un ion, les interactions électrostatiques contrôlent la formation et la structuration de la couche d'hydratation. Autour des molécules organiques, les structures d'hydratation sont beaucoup plus complexes et sont le sujet de nombreuses investigations. En effet, l'hydratation joue un rôle substantiel dans la stabilité et la reconnaissance des molécules organiques dans les processus biologiques.

II.1 Hydratation d'un ion

L'hydratation d'un ion en solution aqueuse est basée sur une représentation développée par Frank and Wen [23], qui distinguent trois régions concentriques, au voisinage d'un ion, chaque zone étant caractéristique des interactions soluté / solvant (Figure I-1).

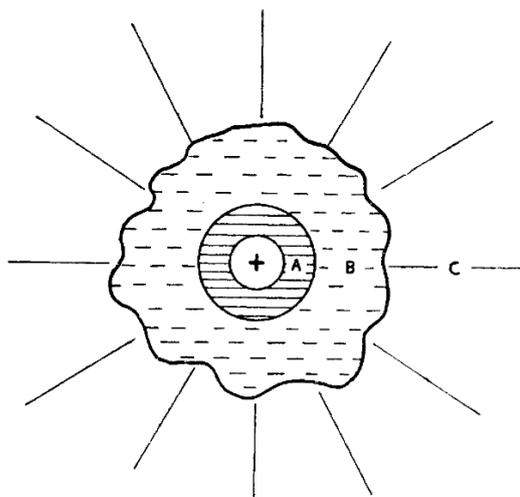


Figure I-1: Représentation simplifiée de l'hydratation d'un ion : modifications de structure de l'eau provoquées par la présence de l'ion. Zone A : région où l'eau est immobilisée ; Zone B : Région de « structure breaking » ; Zone C : eau « libre » (« bulk water »).

Au plus proche voisinage de l'ion, l'eau est immobilisée, compressée (région A). Cette immobilité provient des phénomènes d'électrostriction liés aux forces attractives exercées par le soluté sur les molécules d'eau. Cette couche est entourée par une autre couche d'eau (région B), moins compressée, une région où l'eau est qualifiée de « structure breaking ». La dernière couche d'eau (région C), la plus extérieure, qui possède une structure tétraédrique, typique de l'eau, n'est pas affectée par ces forces ; elle est qualifiée d'eau libre (« bulk water ») et a les mêmes caractéristiques que l'eau pure, dont la structure est représentée sur la Figure I-2. Les forces compétitives exercées par les régions A et C sur la région B confèrent à cette dernière région une structure plus ou moins désordonnée.

Selon Frank et al. [24], un ion, de petite taille et/ou multichargé, comme Li^+ , F^- ou Mg^{2+} , induirait une augmentation de la structure de l'eau dans la région A (baisse de l'entropie), pouvant empiéter sur la région B jusqu'à la faire disparaître, ce qui explique la nette tendance de ces ions à agir comme « structure makers » (cf. Figure I-3).

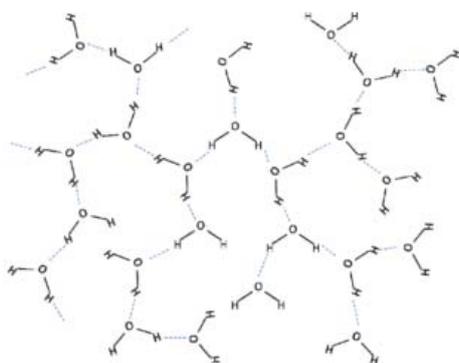
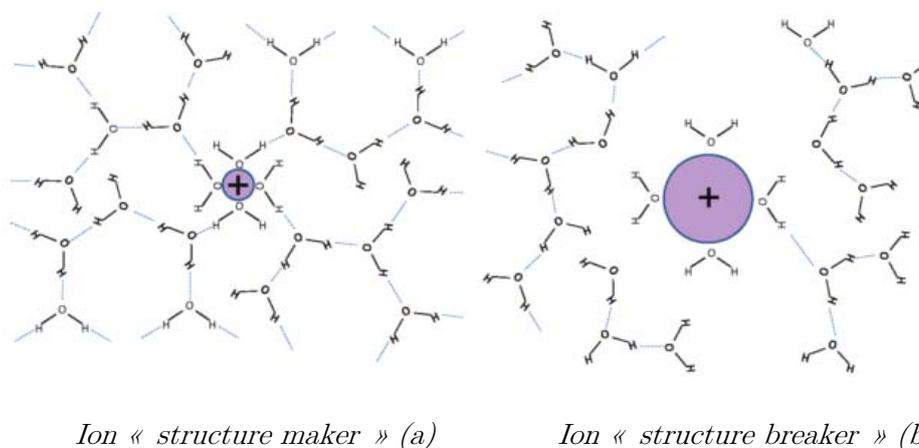


Figure I-2: Structure de l'eau libre, « *bulk water* » [25]**Figure I-3 :** Structure de l'eau sous l'influence d'un ion « *structure maker* » (a) ou « *structure breaker* » (b) [25]

Le comportement d'un ion peut être mis en parallèle avec le nombre d'hydratation, qui caractérise le nombre de molécules d'eau perturbées par la présence de l'ion. Les Tableaux I-1 et I-2 regroupent quelques valeurs de nombres d'hydratation de cations et d'anions à dilution infinie.

Les valeurs des nombres d'hydratation dépendent de la méthode de détermination utilisée. Par exemple, les calculs de modélisation thermodynamique utilisent les nombres d'hydratation des ions comme variable d'ajustement [26]. En extraction liquide/liquide, le nombre d'hydratation d'un ion est déterminé à partir de l'augmentation de la concentration d'eau dans une phase, successive à l'extraction d'un ion [27]. Les valeurs des nombres d'hydratation des ions, déterminées à partir du point de gel sont des variables d'ajustement [28]. Enfin, dans les mesures de compressibilité, il est supposé que la couche d'hydratation qui entoure un ion est incompressible [29]. Les nombres d'hydratation des ions sont alors déterminés à partir de la compressibilité molaire apparente à dilution infinie des électrolytes.

Tableau I-1 : Nombres d'hydratation de quelques cations à dilution infinie, à 298,15K.

Cations							Références	Méthode
Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺		
1,7	1	0,4	nd	nd	3,6	3,1	Kawaguchi et al. [30,31]	Modélisation Thermodynamique
1,84	0,81	0,53	0,03	nd	4,12	5,05	Lu et al. [32]	Modélisation Thermodynamique
2,53	2,61	2,96	nd	1,50	3,93	3,08	Achard et al. [26]	Modélisation Thermodynamique
3,02	1,27	0,35	nd	2,99	6,70	6,40	Gaida et al. [33]	Modélisation Thermodynamique
3	3	0	0	nd	6	6	Chen et al. [34]	Modélisation Thermodynamique
7,4	6,5	5,1	4,3	4,6	11,7	10,4	Marcus et al. [29]	Modélisation Thermodynamique
4	4	4	2 - 4	nd	6	7	Toure et al. [35]	Modélisation Thermodynamique
6	3,8	1	1	nd	nd	12	Osakai et al. [27]	Extraction Liquide/Liquide
6,6	3,9	1,7	1,8	1,8	13	12	Zavitsas [28]	Point de gel
2,3	3,3	2,3	1 ,3	0,3	8,9	8,9	Marcus et al. [29]	Compressibilité

Tableau I-2 : Nombres d'hydratation de quelques anions à dilution infinie, à 298,15K.

Anions					Références	Méthode utilisée
Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		
0,5	0,8	1	nd	nd	Kawaguchi et al. [30,31]	Modélisation Thermodynamique
1,55	1,84	2,22	0,02	0,07	Lu et al. [32]	Modélisation Thermodynamique
0	0	0,01	0,48	0	Achard et al. [26]	Modélisation Thermodynamique
1,47	1,09	1,85	1,20	0	Gaida et al. [33]	Modélisation Thermodynamique
0	0	0	nd	nd	Chen et al. [34]	Modélisation Thermodynamique
0	0	0	nd	1,83	Zavitsas [28]	Point de gel
2,7	1,7	0,6	0,7	10,4	Marcus et al. [29]	Compressibilité

De manière générale, les nombres d'hydratation des cations peuvent être classés selon la séquence suivante :



Dans toutes les études, les cations divalents possèdent un nombre d'hydratation plus important que les cations monovalents.

Selon la méthode utilisée, les anions ont une hydratation faible voire nulle. Zavitsas [29] explique ce phénomène d'un point de vue électrostatique. Les cations permettent une meilleure stabilisation de l'eau que les anions. En effet, les cations interagissent avec l'oxygène de l'eau dont la charge partielle négative est deux fois la charge positive de chaque hydrogène. Il précise qu'un nombre d'hydratation nul n'implique pas que les anions ne soient pas hydratés, 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 ».

Pour les anions monovalents, il est difficile de dégager une tendance permettant d'établir un classement général des nombres d'hydratation. A l'exception d'une seule étude, pour des anions de valences différentes, les valeurs du Tableau I-2 indiquent qu'un anion divalent, comme SO_4^{2-} , a un nombre d'hydratation supérieur à celui des monovalents.

II.2 Hydratation d'un sucre dans l'eau

Il est largement admis que les molécules d'eau jouent un rôle très important sur la structure, la stabilité et la fonction des molécules organiques.

L'hydratation d'un sucre est due à la polarité de chaque groupement hydroxyle ($-\text{OH}$), qui donne et accepte une liaison hydrogène (Figure I-4). Elle est également liée à la conformation de la molécule qui définit la direction et la force de la liaison hydrogène.

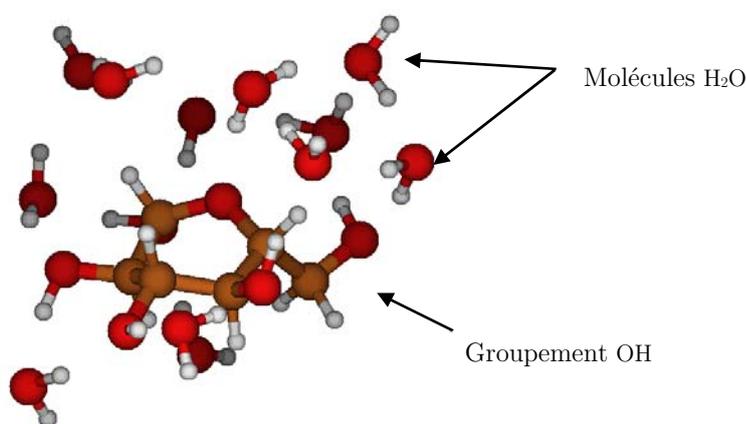


Figure I-4 : Hydratation des groupements hydroxyles d'une molécule de glucose.

La Figure I-5 illustre une représentation simplifiée de l'hydratation d'un sucre [36].

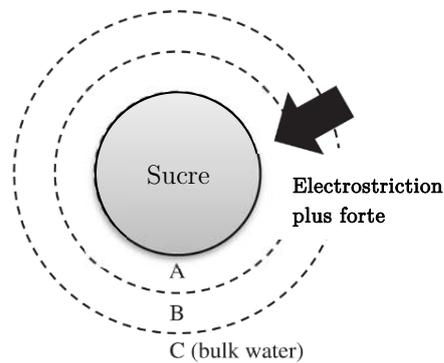


Figure I-5 : Représentation simplifiée de l'hydratation d'un sucre. Les couches A et B représentent l'eau électrostrictée par le sucre. La couche C représente l'eau libre (« bulk water »).

Sur la Figure I-5, la monocouche A représente les molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes au sucre, où l'eau est fortement électrostrictée. Les molécules d'eau de la couche B représentent les molécules d'eau qui sont moins perturbées par les forces exercées par le sucre que les molécules d'eau de la couche A. La couche C représente l'eau « libre » (« bulk water »).

De nombreuses méthodes expérimentales et théoriques ont été développées dans le but de décrire le phénomène d'hydratation des sucres, et plus particulièrement leur nombre d'hydratation. Malgré l'intérêt porté à la description de l'hydratation des sucres, il reste difficile de quantifier le nombre de molécules d'eau qui hydratent les sucres. En effet, la définition du nombre d'hydratation dépend de la méthode expérimentale adoptée, du modèle analytique utilisé, et de la compréhension plus ou moins confuse du mécanisme d'hydratation global. Le problème tient donc en grande partie aux différentes définitions de l'hydratation d'une espèce et à la méthode de détermination utilisée [36], ce qui entraîne une grande disparité entre les valeurs des nombres d'hydratation des sucres, comme le montre le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, à 298,15K [37].

Xylose	Glucose	Saccharose	Références	Méthodes utilisées
1,33	1,93	3,13	Gaida et al. [37]	Modélisation thermodynamique
		11,7	Ekdawi-Sever et al. [38]	Simulation moléculaire
		7,8-27,5 6,8	Engelsen et al. [39]	Simulation moléculaire
6,8	8,4	13,9	Galema et al. [40]	Mesures acoustiques et ultrasonores
	3,26	6,14	Hutteau et al. [41]	Mesure de viscosité
	3,01	6,14	Mathlouthi et al. [42]	Mesure de viscosité
		11,2 13,8 14.1	Branca et al. [43]	Mesure de viscosité Mesures acoustiques et ultrasonores
	2,8	5	Zavitsas [28]	Point de gel

Quelle que soit la méthode, les nombres d'hydratation des disaccharides sont plus élevés que ceux des monosaccharides (Tableau I-3). Ces résultats confirment que le nombre d'hydratation varie en fonction du nombre de groupements -OH et -O- qui constituent les sucres (4 -OH et 1 -O- pour le xylose, 5 -OH et 1 -O- pour le glucose, 8 -OH et 3 -O- pour le saccharose).

Certains auteurs ont cherché à établir le lien entre la stéréochimie des molécules et leur nombre d'hydratation et plus précisément à établir une relation entre le degré d'hydratation des sucres et la position des groupements -OH (position équatoriale ou position axiale). Ainsi l'hydratation des sucres serait liée à la position relative du groupement hydroxyle en position 2 et 6 sur les molécules d'hexose [40]. D'autres études ont par ailleurs conforté l'idée que la compatibilité des sucres avec l'eau dépendait du nombre de groupements hydroxyles et des atomes d'oxygène, mais aussi de la position relative des groupements hydroxyles [44–47].

II.3 Hydratation d'un sucre en présence d'électrolyte

II.3.1 Méthodes de caractérisation thermodynamiques

Dans le domaine de l'environnement, de la chimie, de la biochimie, de la biophysique et de l'alimentaire, la caractérisation et la compréhension des interactions entre le sucre et les électrolytes, suscite un regain d'intérêt ces 20 dernières années [20,45,48–52]. Dans l'industrie agro-alimentaire par exemple, les propriétés organoleptiques de certaines substances peuvent être contrôlées par ajout de sel, qui agit sur les interactions sucre /

eau [48,53]. L'étude des interactions entre le sucre et l'électrolyte, en milieu aqueux, contribue à l'amélioration des connaissances des mécanismes qui gouvernent l'activité biologique des sucres. A titre d'exemple, l'action cryoprotectrice des saccharides sur les molécules biologiques peut être modulée en utilisant des sels. Ces effets peuvent être attribués aux changements de l'hydratation des sucres [54,55]. En effet, l'organisation structurale des molécules d'eau autour des sucres peut augmenter ou diminuer en présence d'électrolyte et peut entraîner des changements dans la couche d'hydratation des sucres [48].

Différentes méthodes thermodynamiques sont mises en œuvre afin de caractériser les interactions sucre / électrolyte et les propriétés d'hydratation des espèces. Les grandeurs thermodynamiques, telles que la capacité calorifique molaire apparente ou le volume molaire apparent fournissent des informations sur les interactions soluté / électrolyte et sur les propriétés d'hydratation des espèces [36,40,56,57]. Les principales méthodes thermodynamiques utilisées pour caractériser les interactions soluté / électrolyte sont synthétisées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Méthodes thermodynamiques de caractérisation des interactions en solution électrolytique.

Méthode	Grandeur caractéristique	Références
Acoustique et ultrasonore	Compressibilité molaire apparente isentropique $K_{\phi,S}$	[48,52,53,57,58]
Viscosimétrique	Coefficient de Jones Doles, B Coefficient de Falkenhagen A	[44,51,52,56,59–63]
Conductimétrique	Conductivité molaire Λ Produit de Walden $\Lambda_0\eta_0$	[56,64]
Calorimétrique	Capacité calorifique molaire apparente $C_{p,\phi,S}$	[65]
Densitométrique	Volume molaire apparent $V_{\phi,S}$	[20,49,50,66–70]

Plus récemment, une étude menée au Laboratoire de Génie Chimique a utilisé la méthode densitométrique, qui permet de déterminer les propriétés volumiques des espèces, afin de comprendre l'augmentation du transfert des sucres, à travers des membranes de nanofiltration, en présence d'électrolyte [2]. Ainsi, à partir du volume molaire apparent des sucres, qui caractérise leur hydratation, une relation a été établie entre l'augmentation du transfert de sucre et leur déshydratation, en présence d'électrolyte. Ces travaux ont montré que le volume molaire apparent est un paramètre pertinent, permettant d'étudier les interactions sucre / électrolyte et l'hydratation des sucres. C'est pourquoi parmi toutes les méthodes de caractérisation, le choix s'est porté sur la méthode densitométrique.

II.3.2 Volume molaire apparent

Le volume molaire apparent d'un sucre est une propriété thermodynamique obtenue à partir de la mesure de la masse volumique de solutions de compositions variables. Une augmentation du volume molaire apparent témoigne d'un phénomène de déshydratation des solutés [2,45].

Le volume molaire apparent d'un sucre, $V_{\Phi,S}$, varie linéairement en fonction de sa molalité, m_S . Le volume molaire apparent d'un sucre à dilution infinie, égal au volume molaire partiel standard du sucre, $V_{\Phi,S}^0$, est déterminé par régression de l'équation de Masson [71] :

$$V_{\Phi,S} = V_{\Phi,S}^0 + S_S^* \cdot m_S \quad (\text{I-1})$$

Où S_S^* est la pente expérimentale.

A dilution infinie en sucre, les interactions sucre / sucre sont négligeables. Ainsi, les variations des volumes molaires partiels standards des sucres permettent de caractériser les interactions sucre / solvant, pour différentes compositions ioniques. Le modèle de Shahidi [72], couramment utilisé, permet de mieux se représenter le concept de volume molaire partiel standard d'une espèce. Selon ce modèle, le volume molaire partiel standard d'une molécule s'exprime selon la relation suivante :

$$V_{\Phi,S}^0 = V_{V,W} + V_{Vide} - V_{contraction} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

- $V_{V,W}$, le volume de Van Der Waals, qui correspond au volume occupé par la molécule isolée.
- V_{vide} , le volume de vide, qui correspond au fait que la molécule n'occupe pas tout le volume, le reste étant de l'espace vide.
- $V_{contraction}$ qui représente la réduction du volume de l'eau causée par les liaisons hydrogènes entre le sucre et l'eau (électrostriction des molécules d'eau autour des groupements hydrophiles).

La Figure I-6 illustre le concept de volume molaire partiel standard d'une molécule organique.

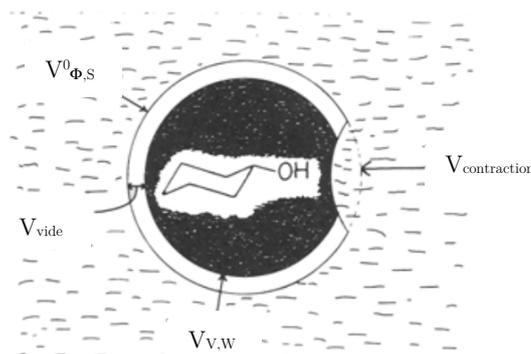


Figure I-6 : Représentation schématique du volume molaire partiel standard, $V^0_{\Phi,S}$ d'une molécule organique [72].

Le volume de Van Der Waals, $V_{V,W}$, et le volume de vide, V_{vide} , ont des valeurs identiques dans l'eau et dans les solutions électrolytiques. Une augmentation du volume molaire partiel standard du sucre, suite à l'ajout d'électrolyte, est alors liée à la baisse du volume de l'eau contractée, due à une diminution des interactions entre les groupements hydrophiles du sucre et les molécules d'eau. Une augmentation du volume molaire partiel standard du sucre, suite à l'ajout d'électrolyte, caractérise la déshydratation du sucre [53,60,65,73].

➤ **Volume molaire partiel standard de transfert**

Le volume molaire partiel standard de transfert, donné par la différence entre le volume molaire partiel standard du sucre dans l'électrolyte et celui dans l'eau, rend compte des interactions liées à l'ajout de l'électrolyte [20,52,74,75]. Le volume molaire partiel standard de transfert du sucre, $V^0_{\Phi,S}$, est défini selon l'équation :

$$\Delta V^0_{\Phi,S} = V^0_{\Phi,S}(m_S, m_E) - V^0_{\Phi,S}(m_S) \quad (\text{II-3})$$

$V^0_{\Phi,S}(m_S, m_E)$ correspond au volume molaire partiel standard du sucre dans le système sucre / électrolyte,

$V^0_{\Phi,S}(m_S)$ désigne le volume molaire partiel standard du sucre dans le système sucre / eau.

Les variations du volume molaire partiel standard de transfert d'une espèce sont interprétées à l'aide du modèle des interactions structurales d'hydratation, basé sur le concept de co-sphère développé par Gurney [76]. Selon ce modèle, l'influence globale du soluté sur la structure de l'eau est représentée par une sphère d'eau entourant le soluté. Lorsque deux espèces interagissent, les sphères d'hydratation de ces deux espèces sont susceptibles de se recouvrir, déplaçant les molécules d'eau vers la solution et entraînant une variation des propriétés thermodynamiques.

Les variations de volume molaire partiel standard de transfert sont interprétées à partir du modèle des interactions structurales d'hydratation [76]. Dans les systèmes sucre / électrolyte, les interactions entre le sucre et les ions se réduisent aux trois interactions suivantes [77] :

- (I) groupements hydrophiles / ions, de charges de signes opposées : entre les groupements hydrophiles du sucre (-OH, et -O-) et les ions de l'électrolyte, de charges opposées,
- (II) groupements hydrophiles / ions, de charges de signes identiques : entre les groupements hydrophiles du sucre (-OH, et -O-) et les ions de l'électrolyte, de charges identiques,
- (III) groupements hydrophobes / ions: entre les groupements hydrophobes de la molécule de sucre (radicaux -CH, -CH₂, -CH₃) et les ions de l'électrolyte.

D'après le modèle des interactions structurales, l'interaction d'une espèce hydrophile et ionique (interaction de type I) provoque une augmentation du volume molaire partiel standard et contribue à l'augmentation du volume molaire partiel standard de transfert [78] ; A l'inverse, les autres interactions (types II et III) provoquent une diminution du volume molaire partiel standard et contribuent à la baisse du volume molaire partiel standard de transfert. Ainsi, des valeurs positives de volume de transfert montrent que les interactions de type I sont dominantes dans le système étudié.

Ce modèle a été par la suite utilisé de nombreuses fois pour interpréter les variations des propriétés volumiques d'espèces en présence d'électrolyte [20,69,79].

➤ Pente expérimentale

La pente S_s^* , connue sous le nom de coefficient volumique du viriel, caractérise les interactions soluté / soluté (*cf.* Equation I-1) [61,78].

Des valeurs négatives de S_s^* montrent que les interactions soluté / soluté sont répulsives. Elles provoquent une baisse du volume molaire apparent quand la concentration en soluté augmente [64]. Au contraire, des valeurs positives de S_s^* suggèrent que les interactions soluté / soluté sont attractives dans le système. Quand la concentration en soluté augmente, la probabilité de recouvrement des co-sphères d'hydratation des solutés augmente, ce qui provoque la libération d'eau en solution et donc une augmentation du volume molaire apparent [78,80].

II.3.3 Caractérisation de l'hydratation du sucre en présence d'électrolyte

De nombreuses études se sont intéressées aux propriétés d'hydratation des sucres en présence d'électrolyte.

Par exemple, Banipal et al. se sont intéressés aux propriétés volumiques de sucres (de mono- à tri-saccharide) dans des solutions aqueuses de gluconate de sodium (Na^+ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$) [50]. Dans cette étude, des valeurs négatives de $V_{,s}^{\nu}$ ont été rapportées,

suggérant que les interactions de types II et III prédominent en solution. Ces résultats ont été attribués à la grande taille et la forte hydrophobicité de $C_6H_{11}O_7^-$.

A l'inverse, des valeurs positives du volume molaire partiel standard de transfert des sucres en présence de NaCl, Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgCl_2$ et KCl [2,20,70,81] ont été ramenées, montrant que les interactions de type I sont dominantes et que le sucre se déshydrate en présence de ces électrolytes. Par ailleurs, dans ces mêmes études, il est indiqué que le volume molaire partiel standard de transfert augmente avec la concentration en électrolyte, ce qui montre que les interactions sucre / électrolyte se renforcent et que la déshydratation du sucre augmente, quand la concentration en électrolyte augmente.

Certaines études se sont intéressées à la dépendance de l'hydratation des sucres vis à vis de leur stéréochimie [20,82,83]. Par exemple, les travaux menés par Zhuo et al. ont été réalisés dans des systèmes contenant des sucres (xylose, arabinose, glucose, galactose) et NaCl à différentes concentrations [20]. Peu de travaux ont étudié l'impact de la nature des ions (cation ou anion, valence, taille) sur les interactions sucre/électrolyte.

Les variations du volume de transfert permettent de mettre en évidence l'impact du cation et de l'anion de l'électrolyte sur l'hydratation des sucres.

Des travaux ont été menés afin d'étudier les interactions des sucres avec des cations monovalents [86,87], mais peu d'entre eux ont évalué l'impact de la nature du cation sur l'hydratation des sucres. Par exemple, afin d'étudier l'influence de la taille des cations, Zhuo et al. ont rapporté les propriétés volumiques de monosaccharides (D-galactose, D-xylose et D-arabinose) en présence de CsCl et de NaCl [20,67]. Les auteurs ont expliqué l'impact plus important de CsCl sur l'hydratation des sucres par rapport à NaCl, par le fait que Cs^+ occupe un plus gros volume que Na^+ . Cependant, il reste difficile d'expliquer les mécanismes d'interaction mis en jeu dans ces systèmes.

Peu d'études concernent les interactions entre les sucres et les cations divalents. Les propriétés thermodynamiques entre des sucres de différentes isoméries et Ca^{2+} ont par exemple été étudiées [84]. Par ailleurs, Banipal et al. ont étudié les propriétés volumiques de divers monosaccharides dans des solutions aqueuses de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) [82]. Dans tous les cas néanmoins, les résultats ont montré que les sucres présentent des interactions plus fortes avec les cations divalents, comme Mg^{2+} ou Ca^{2+} (sucres plus déshydratés), comparées à celles en présence de cations monovalents comme Na^+ [2,70,79,82,85]. L'impact des cations sur l'hydratation des sucres a pu être mis en lien avec le degré d'hydratation des cations ($Na^+ < Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$) [2].

L'influence de l'anion de l'électrolyte (taille et charge différentes) sur les propriétés volumiques des saccharides a rarement été étudiée. Dans le cas des solutions contenant des halogénures, il a été suggéré que l'impact de l'anion sur les propriétés volumiques des sucres pouvait être attribué à sa capacité à « structurer » ou à « déstructurer » l'eau. Cependant les conclusions concernant l'impact de l'anion ne sont pas évidentes et restent difficiles à généraliser à d'autres systèmes [20,86,87]. Pour un cation commun, comme Na^+ , des variations supérieures de volume de transfert ont été constatées en présence de

Na_2SO_4 comparé à NaCl [2], montrant ainsi que les interactions en solution sont modulées par l'anion de l'électrolyte. Ces résultats ont également été mis en lien avec l'hydratation de l'anion en solution ($\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$), indiquant que l'hydratation du sucre diminue lorsque l'hydratation de l'anion de l'électrolyte augmente. La détermination des propriétés volumiques de sucres en présence de Na_2SO_4 et NaOOCCH_3 ont également montré que les sucres sont plus déshydratés en présence d'électrolytes 1:2 qu'en présence d'électrolytes 1:1 [81]. Ces résultats ont été attribués à la forte capacité de SO_4^{2-} à stabiliser la structure de l'eau, comparée à CH_3COO^- .

La détermination des propriétés volumiques des sucres est une méthode pertinente permettant d'étudier les interactions sucre / électrolyte et leur l'hydratation. Cependant, le manque de données expérimentales rend difficile la compréhension de la relation entre ces propriétés et les caractéristiques des ions (cation / anion, charge, taille et hydratation).

Ainsi, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes régissant les interactions sucre / électrolyte, et plus précisément l'état d'hydratation des sucres, en fonction des propriétés des ions, une étude systémique des propriétés volumiques des sucres en présence de divers électrolytes s'avère nécessaire.

III. Simulation moléculaire

III.1 Généralités

La recherche expérimentale est souvent associée à une étude par simulation moléculaire, qui permet de décrire à l'échelle moléculaire une molécule, au plus proche de la réalité. Une modélisation moléculaire consiste à appliquer un modèle mathématique, permettant de se représenter ce qui se passe à l'échelle microscopique, et de calculer certaines propriétés physico-chimiques d'une molécule, en particulier son énergie. La géométrie optimisée de la molécule correspondra à une structure de plus basse énergie.

Il existe deux grands types de méthodes :

- Les méthodes de chimie quantique
- Les méthodes de mécanique moléculaire (statique et dynamique)

Les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes sont répertoriés dans le Tableau I-5.

La mécanique quantique est la théorie qui explique la liaison chimique et la réactivité chimique. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution des électrons dans l'espace.

La mécanique quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, permet de décrire entièrement la particule quantique. Cette fonction représente la fonction de distribution des positions possibles des particules et les différentes fonctions d'onde possibles sont appelées des orbitales. Son carré représente la densité de probabilité de présence de l'électron dans une portion de l'espace. La fonction d'onde est le résultat de l'interaction entre l'électron, le noyau et le mouvement des électrons (énergie cinétique).

En mécanique quantique, les électrons sont traités mais pas les noyaux : la structure électronique est étudiée avec des noyaux fixes. Cette méthode fournit de très bonnes informations sur les propriétés électroniques et géométriques des molécules. Toutefois, en raison de la forte demande en temps de calcul, les méthodes quantiques ne peuvent être utilisées pour des systèmes excédant 100 atomes.

La mécanique moléculaire, basée sur les calculs de mécanique classique, utilise comme outil le champ de force. Ces méthodes sont utilisées pour décrire le comportement de systèmes constitués d'un grand nombre de molécules.

Les atomes dans les molécules sont représentés comme des « sphères de mousse électrisées et reliées par des ressorts ». L'étude du mouvement des noyaux des atomes ne prend pas en compte celui des électrons. L'effet des électrons est pris en compte

indirectement comme une « perturbation » au mouvement des noyaux. Cette simplification permet de calculer la conformation de la molécule mais elle ne donne aucune information directe sur la configuration électronique et donc sur les propriétés qui lui sont liées (potentiel d'ionisation...).

La dynamique moléculaire a pour objectif de calculer le mouvement des molécules, en fonction du temps, à partir des énergies de la mécanique moléculaire en appliquant les lois de la mécanique classique, à une température différente de 0 K. En pratique, une optimisation géométrique de la molécule est réalisée en mécanique moléculaire, puis la température du système est augmentée (i.e. augmentation de l'énergie cinétique). Le principe de la méthode est basé sur la résolution de l'équation classique du mouvement (Newton) où l'énergie est calculée avec le champ de force. La description des électrons est faite de manière indirecte à travers les potentiels d'interaction empiriques.

Tableau I-5 : Avantages, inconvénients et applications des méthodes de simulation moléculaire.

Méthodes	Avantages	Inconvénients	Applications
Mécanique Quantique	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode ab initio - Informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique - Bonne description des liaisons non-covalentes - Informations très fiables - A 0 K mais possibilité de prendre en compte la température 	<ul style="list-style-type: none"> - Temps de calcul longs - Taille système limitée (< 100 atomes) 	<ul style="list-style-type: none"> - Rupture et formation des liaisons - Interactions non covalentes - Propriétés électrostatiques...
Mécanique Moléculaire	<ul style="list-style-type: none"> - Etude de systèmes de grandes tailles (10^3 atomes) - Rapidité des calculs 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode empirique - Précision des calculs (dépend choix du champ de force) - Aucune information fiable sur la structure électronique de la molécule - Etude réactivité impossible - Pas de description des liaisons non-covalentes - Liaison chimique non considérée 	<ul style="list-style-type: none"> - Optimisation des géométries - Analyse des isomères
Dynamique moléculaire classique	<ul style="list-style-type: none"> - Si les approximations sont raisonnables, les mouvements décrits et les conformations des molécules ont une réalité physique - Etude de systèmes de grandes tailles (10^6 atomes) 	<ul style="list-style-type: none"> - Liaison chimique non considérée - Pas d'informations fiables sur la structure électronique de la molécule - Etude réactivité impossible - Pas de description des liaisons non-covalentes - Interactions interatomiques et intramoléculaires pas traitées correctement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Description thermodynamique du système étudié (entropie, énergie libre, chaleur spécifique ...) - Mécanismes de diffusion - Recherche conformationnelle

III.2 Simulation moléculaire dans les systèmes sucre / électrolyte

Bien que les recherches sur les sucres se soient focalisées sur le développement de méthodes expérimentales pour étudier les phénomènes d'hydratation des espèces en présence d'électrolyte, la compréhension des mécanismes d'interaction à l'échelle moléculaire reste encore à approfondir. Ainsi, il est nécessaire de développer de nouvelles approches, complémentaires, pour évaluer avec précision la contribution des interactions en solution. Dans ce contexte, la simulation moléculaire et plus particulièrement, la mécanique quantique, peut fournir des informations qui ne sont pas directement accessibles par des techniques expérimentales.

À l'échelle moléculaire, les interactions faibles non covalentes qui existent dans les systèmes sucre / électrolyte permettent d'expliquer les phénomènes observés. C'est pour cette raison que l'étude des interactions non covalentes à l'échelle moléculaire dans ces systèmes est primordiale.

III.2.1 Interactions soluté / eau

Comme discuté dans un précédent paragraphe de ce chapitre (§1.2), l'hydratation d'une molécule organique est due à la polarité de chaque groupement hydroxyle, qui donne et accepte une liaison hydrogène. La liaison hydrogène est une des plus importantes interactions non covalentes rencontrées dans les sciences naturelles. Ces liaisons, plutôt faibles énergétiquement de par leur nature, de 10 à 30 kJ.mol⁻¹ [88], ont une influence décisive sur les propriétés chimiques des substances. Depuis la publication de Pauling, portant sur la nature des liaisons chimiques [89], la liaison hydrogène est couramment évoquée pour expliquer certaines propriétés de l'eau, des sucres, ou encore des acides nucléiques. Ces liaisons jouent un rôle primordial dans la solvataion des molécules et plus généralement dans les interactions soluté / solvant.

Certaines études de dynamiques moléculaires se sont intéressées aux effets du solvant sur la structure des sucres. Par exemple, Winger et al. ont montré l'importance des liaisons hydrogènes pour la stabilité de l'amylose et de la cellulose [90]. L'étude du comportement de -D-glucopyranose, i.e. le glucose, en solution aqueuse, a montré que l'eau n'influe pas la configuration du cycle pyranose [91]. Une autre étude a mis en évidence la dépendance de la configuration du β -Cyclodextrine (oligosaccharide) vis-à-vis du type de solvant [92]. Enfin, Ramdugu et al. ont mis en évidence que la structure et la dynamique de l'eau à la surface des glucides sont déterminées par le type de liaison entre les monomères et la configuration anomérique des sucres [93].

Peu d'études de dynamiques moléculaires se sont intéressées aux propriétés d'hydratation des sucres. Une des rares études reportée concerne les interactions entre le glucose et l'eau, où Suzuki et al. ont utilisé la dynamique moléculaire et montré que chaque groupement hydroxyle du glucose forme deux liaisons hydrogènes avec l'eau [94].

Les sucres peuvent affecter la structure de l'eau environnante et, inversement, l'eau peut affecter la structure des molécules de sucre dissous. Pour mieux comprendre la fonctionnalité des sucres, les interactions au niveau moléculaire restent encore largement à approfondir. D'ailleurs, une revue récente, portant sur les applications de la dynamique moléculaire dans le milieu alimentaire, indique la nécessité de concentrer les efforts de recherche sur les phénomènes d'hydratation et de solvatation des sucres [95]. La difficulté de l'utilisation de la dynamique moléculaire réside alors dans le choix d'un modèle permettant de décrire correctement la structure de l'eau autour des molécules ; l'effort de recherches est actuellement mis sur cet accent [96,97].

Les propriétés thermochimiques, structurelles et vibrationnelles d'un système contenant des liaisons hydrogènes peuvent être décrites par la mécanique quantique. En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), appliquée aux systèmes contenant des liaisons hydrogènes, se montre très performante et permet de déterminer les énergies d'interaction avec une grande précision [88]. Ainsi, des études théoriques, utilisant la mécanique quantique, ont été entreprises sur les propriétés d'hydratation de petites espèces, dans le but de décrire les liaisons hydrogènes [98,99]. Par exemple, la structure d'hydratation des groupements $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4, 8, 16$ et 20) a été recherchée au moyen de calculs quantiques [98]. Ces calculs de mécanique quantique ont ainsi montré que la structure de solvatation de l'ion hydroxyde dépend du nombre de molécules d'eau dans le système et que cette structure varie de trois à cinq molécules d'eau lorsque n augmente. Les propriétés de solvatation des ions Na^+ , K^+ et Cl^- ont également été étudiées par DFT [100]. En particulier, des nombres de coordination de 5,0-5,5, 6,0-6,4 et 6,0- 6,5 ont été observés pour Na^+ , K^+ et Cl^- , respectivement. Récemment, des travaux utilisant l'approche DFT, se sont intéressés aux propriétés d'hydratation de molécules comme celle du glucose dans l'eau [101]. Ainsi, onze molécules d'eau permettent de stabiliser le glucose, correspondant à une énergie d'hydratation du glucose de -400 kJ.mol^{-1} .

La mécanique quantique est particulièrement adaptée à l'étude de l'hydratation des sucres mais peu d'études se sont intéressées à ce sujet. A notre connaissance, ces propriétés n'ont jamais été étudiées en présence d'électrolyte.

III.2.2 Interactions soluté / co-soluté

La dynamique moléculaire est largement utilisée pour comprendre les interactions entre les sucres et différentes espèces en solution aqueuse. Par exemple, son utilisation a permis de comprendre comment interagissent la caféine et les sucres en solution [102]. Cette étude a permis de confirmer les observations expérimentales, qui mettaient en évidence l'aptitude des phénols du café à former des complexes avec la cyclodextrine. D'autres études se sont plutôt intéressées à l'influence de certains sucres (saccharose, maltose et tréhalose) sur les propriétés dynamiques du lysozyme [103]. Elles ont montré que le maltose ralentit davantage le mouvement du lysozyme que les autres sucres et qu'il interagit davantage avec le lysozyme, comparé au tréhalose. De nombreux autres

exemples sont rapportés dans la revue de Feng et al. [95], ce qui montre l'intérêt d'étudier les interactions entre les sucres et les autres espèces en solution.

Une étude réalisée par Mayes et al. [104] permet de comprendre comment l'ion Na^+ interagit avec le glucose. Dans cette étude, à la fois la dynamique moléculaire et la mécanique quantique sont employées.

Tout d'abord, les expériences de dynamiques moléculaires, réalisées en présence d'eau, dans les systèmes glucose / Na^+ et glucose / Cl^- montrent que l'ion Cl^- a de très faibles interactions avec le glucose, comparées à Na^+ . Cette faible affinité de l'ion Cl^- avec le glucose, justifie que l'ion Cl^- soit négligé dans la suite de l'étude, dans les calculs de mécanique quantique. L'étude de mécanique quantique se limite alors aux systèmes glucose / cation, sans anion et sans eau.

Concernant les calculs de mécanique quantique, l'étude réalisée dans les systèmes glucose / Na^+ montre que l'ion Na^+ interagit de la même façon avec les six atomes d'oxygène du glucose, sans préférence.

Ensuite, les calculs de mécanique quantique, réalisés avec le glucose (α et β), en présence de Na^+ et sans eau, montrent que Na^+ interagit de la même manière que ce soit avec l' α -glucose ou le β -glucose. En effet, l'enthalpie d'interaction α -glucose / Na^+ d'environ -22 kJ.mol^{-1} est très proche de l'enthalpie d'interaction β -glucose / Na^+ d'une valeur de -21 kJ.mol^{-1} . Pour comparaison, une enthalpie de -52 kJ.mol^{-1} pour l'interaction α -glucose / Ca^{2+} et de -47 kJ.mol^{-1} pour l'interaction β -glucose / Ca^{2+} sont obtenues. Ces résultats montrent que non seulement l'ion divalent se lie plus fortement au glucose que l'ion monovalent, mais également qu'il se lie préférentiellement à l' α -glucose qu'au β -glucose.

Ainsi, la mécanique quantique est particulièrement adaptée à l'étude des interactions entre les sucres et les ions. Toutefois, à notre connaissance, d'une part, ces interactions n'ont jamais été étudiées en présence de molécules d'eau. D'autre part, aucune étude systématique, avec différents sucres, contenant des cations, des anions, monovalents et divalents, n'a été réalisée. Le manque de données rend difficile la compréhension de la relation entre les interactions dans ces systèmes et les caractéristiques des ions (cation / anion, charge, taille et hydratation).

Objectifs et approche proposée

Différentes études montrent que les performances de la nanofiltration peuvent être fortement influencées par la présence d'électrolyte dans la solution à traiter. Il devient alors très difficile de prévoir les performances du procédé, spécialement lorsque la composition ionique du fluide change. Ce problème sera résolu lorsqu'il sera possible d'établir un lien entre les performances du procédé et la composition ionique de la solution, ce qui reste un objectif à long terme.

Des études antérieures ont montré que l'augmentation du transfert en présence d'électrolyte en nanofiltration est majoritairement gouvernée par la modification des propriétés du soluté (interactions soluté / électrolyte). Par ailleurs, l'augmentation du transfert des solutés neutres liée à la présence d'électrolyte a été corrélée à l'hydratation des ions. Plus précisément, la détermination des volumes molaires apparents, caractérisant l'état d'hydratation des solutés à l'échelle macroscopique dans différentes solutions électrolytiques, a permis de valider l'hypothèse de la diminution de la taille apparente du soluté consécutive à sa déshydratation, pour expliquer l'augmentation du transfert d'un soluté neutre en présence d'électrolyte.

La détermination des propriétés volumiques des sucres est une méthode thermodynamique pertinente pour étudier les interactions sucre / électrolyte et leur hydratation. Cependant, le manque de données expérimentales rend difficile la compréhension des mécanismes régissant les interactions sucre / électrolyte, et plus précisément l'état d'hydratation des sucres, en fonction des propriétés des ions. Ainsi, afin d'évaluer l'impact de l'anion et du cation sur l'hydratation du sucre, il est indispensable de compléter les données expérimentales sur les volumes molaires avec des électrolytes contenant des ions de natures différentes (taille, valence).

Les effets observés à l'échelle macroscopique, comme la modification du transfert des espèces neutres ou la variation du volume molaire apparent, résultent de phénomènes siégeant à l'échelle du nanomètre. Ainsi, il est nécessaire de développer de nouvelles approches complémentaires permettant de caractériser les systèmes à l'échelle microscopique. La modélisation moléculaire, et plus précisément la mécanique quantique, sont particulièrement adaptées pour décrire les systèmes à cette échelle. Cependant, le manque d'études à l'échelle microscopique sur les systèmes sucre / électrolyte rend difficile la compréhension de la relation entre les interactions dans ces systèmes et les caractéristiques des ions (cation / anion, charge, taille et hydratation).

Ainsi, l'objectif de ces travaux de recherche consiste à approfondir la compréhension des mécanismes qui gouvernent le transfert de solutés neutres à travers des membranes de nanofiltration en fonction de la composition ionique. La méthodologie originale

envisagée s'appuie sur des approches expérimentales et théoriques à différentes échelles. L'approche fondamentale proposée consiste d'une part à caractériser les interactions soluté neutre / électrolyte, et plus particulièrement l'hydratation des espèces, aux niveaux macroscopique et microscopique, et d'autre part, à étudier la relation entre les propriétés physico-chimiques des solutions ainsi obtenues et les grandeurs de transfert.

L'étude proposée s'articule de la manière suivante :

Dans le Chapitre II, l'approche expérimentale sera présentée (solutions, techniques analytiques, méthodes, matériels...). La méthode densitométrique utilisée pour caractériser l'hydratation des sucres à l'échelle macroscopique et le protocole expérimental associé seront détaillés. Dans ce chapitre, des éléments de base de la chimie théorique et de la théorie de la fonctionnelle de la densité seront également décrits. La méthodologie utilisée pour la caractérisation de l'hydratation des espèces à l'échelle microscopique sera détaillée. Enfin, le protocole expérimental pour étudier le transfert de matière en régime de diffusion sera présenté.

L'étude des propriétés volumiques de sucres de différentes masses molaires (xylose, glucose et saccharose), en présence de différents électrolytes (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄), sera effectuée dans le Chapitre III. Le lien entre les propriétés des ions, les interactions sucre / électrolyte (cation / anion, charge, taille et hydratation) et l'hydratation des sucres sera mis en évidence. Enfin, le nombre d'hydratation, qui révèle explicitement le degré d'hydratation d'un soluté, sera déterminé à partir des propriétés volumiques des espèces, pour différentes compositions ioniques.

L'objectif du Chapitre IV sera d'évaluer les propriétés des électrolytes à l'échelle moléculaire, en utilisant une méthode de mécanique quantique (DFT). Dans une première partie, il sera proposé d'étudier les propriétés des ions individuellement dans l'eau pure, sans contre-ion. Dans un second temps, l'évaluation des propriétés des ions sera réalisée en présence de leur contre-ion.

L'étude des interactions dans les systèmes sucre / électrolyte à l'échelle moléculaire, utilisant la méthode de mécanique quantique, sera réalisée dans le Chapitre V. L'approche envisagée est basée sur l'étude de systèmes de complexité croissante. Ainsi, dans un premier temps, les propriétés d'hydratation des sucres seront caractérisées dans l'eau. Dans un second temps, les interactions seront évaluées dans des systèmes sucre / cation / eau et comparées aux résultats obtenus dans les systèmes sucre / eau. Enfin les propriétés d'hydratation seront étudiées dans les systèmes sucre / électrolyte et comparées aux résultats précédemment obtenus.

Dans le Chapitre VI les propriétés d'hydratation des sucres obtenues aux différentes échelles, macroscopique (méthode densitométrique) et microscopique (mécanique quantique) seront comparées dans un premier temps. Dans un second temps, des corrélations seront recherchées entre les propriétés d'hydratation des espèces et les grandeurs de transfert, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes qui gouvernent le transfert de solutés neutres à travers des membranes de nanofiltration en présence d'électrolytes.

CHAPITRE II :
Mise en place de l'étude expérimentale

CHAPITRE II : Mise en place de l'étude expérimentale

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériels et des méthodes utilisés au cours de cette étude.

Tout d'abord, la description des caractéristiques des solutés (sucres et sels) et des techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail est réalisée.

Différentes méthodes permettent de caractériser les interactions triples sucre / électrolyte / eau et plus précisément l'hydratation des espèces. L'approche multi-échelle envisagée dans cette étude combine des outils théoriques et expérimentaux afin d'obtenir des paramètres microscopiques et macroscopiques, caractérisant les interactions pour différentes compositions ioniques.

A l'échelle macroscopique, l'approche expérimentale s'appuie sur la méthode densitométrique, qui consiste en la détermination du volume molaire apparent, permettant de caractériser les interactions et l'hydratation des espèces, à partir de la mesure de masses volumiques de solutions. La méthode utilisée est exposée dans ce chapitre.

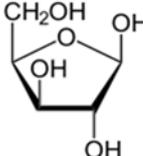
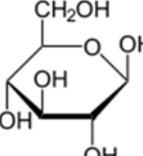
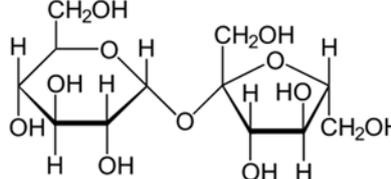
A l'échelle microscopique, l'approche théorique est effectuée par une méthode de mécanique quantique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory). Dans ce chapitre, quelques éléments de base de la chimie théorique sont décrits et la méthodologie utilisée au cours de cette thèse est détaillée.

Enfin, dans la dernière partie, l'étude concernant le transfert de matière en diffusion à travers des membranes de nanofiltration est décrite.

I. Solutés et techniques d'analyse

Les solutés neutres utilisés au cours de cette étude sont des sucres dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des sucres étudiés.

Sucre	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Rayon de Stokes (m)
Xylose	C ₅ H ₁₀ O ₅		150,13	3,19.10 ⁻¹⁰
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆		180,16	3,63.10 ⁻¹⁰
Saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		342,30	4,49.10 ⁻¹⁰

Les sucres choisis, de masse molaire croissante, sont deux monosaccharides, le xylose et le glucose, et un disaccharide, le saccharose. Ces sucres se distinguent également par des nombres différents de groupements hydrophiles : le xylose comporte 4-OH et 1-O-, le glucose 5-OH et 1-O- et enfin le saccharose 8-OH et 3-O-.

Les principales caractéristiques des électrolytes utilisés au cours de ce travail sont résumées dans le Tableau II-2.

Les électrolytes ont été sélectionnés de manière à étudier l'impact de la nature de l'anion et du cation sur l'hydratation du sucre. Ainsi, différents anions (Cl⁻ et SO₄²⁻) et cations (Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) ont été sélectionnés en fonction de leur hydratation. En effet, l'étude bibliographique a montré que l'hydratation des ions est un paramètre clé, dont dépend l'hydratation des sucres.

Tableau II-2 : Principales caractéristiques des électrolytes étudiés.

Electrolyte	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	r _{ionique} (nm) [29]	
			cation	anion
Chlorure de Lithium	LiCl	43,39	0,071	0,180
Chlorure de Sodium	NaCl	58,44	0,097	0,180
Chlorure de Potassium	KCl	74,55	0,141	0,180
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂ , 6H ₂ O	203,31	0,070	0,180
Chlorure de Calcium	CaCl ₂ , 2H ₂ O	147,01	0,103	0,180
Sulfate de Sodium	Na ₂ SO ₄	142,04	0,097	0,242
Sulfate de Potassium	K ₂ SO ₄	174,26	0,141	0,242
Sulfate de Magnésium	MgSO ₄ , 7H ₂ O	246,48	0,070	0,242

Les solutions sont préparées à partir des composés purs (pureté > 99 %) fournis par Acros Organics (France) et d'eau ultra pure produite au laboratoire (Milli-Q RG, Millipore).

L'échelle de composition utilisée est la molalité, définie par le nombre de moles de soluté contenu dans un kilogramme d'eau. Les solutions sont préparées par pesée, avec une balance Mettler (AE 240), d'une précision de $\pm 0,1$ mg.

Les sucres et les sels sont des espèces hygroscopiques, susceptibles de contenir des quantités d'eau variables. Ceci peut induire des erreurs sur la composition des solutions si la quantité d'eau (nombre de molécules d'eau par molécules de composé) n'est pas connue avec exactitude. Ainsi, de manière à connaître la composition exacte des solutions préparées, les composés utilisés subissent un traitement thermique avant d'effectuer les pesées.

Les sucres et les sels anhydres, sont séchés avant préparation de la solution, dans une étuve, sous vide, à 50°C durant 24 heures.

Les sels non anhydres sont séchés pendant 24 H à des températures permettant d'évaporer l'eau absorbée à la surface de leur cristal : MgCl₂,6H₂O à 40°C; CaCl₂,2H₂O à 50°C; MgSO₄,7H₂O à 25°C . Les températures de séchage sont choisies à partir des données issues de [105], [106], et [107] respectivement. Le nombre de molécules d'eau par molécule de composé, après séchage, est déterminé par une analyse thermogravimétrique, *ATG*, (Annexe A1). Les protocoles utilisés pour l'analyse thermogravimétrique de MgCl₂, CaCl₂ et MgSO₄ sont respectivement décrits dans les articles [105], [106], et [107].

Les échantillons séchés sont conservés dans un dessiccateur, au-dessus d'un lit de billes de silice.

Pour les expériences de diffusion, les concentrations de sucre dans le compartiment éluat sont suivies au cours du temps par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC, Jasco) munie d'une colonne Shodex et d'un refractomètre Jasco RI 2031. Les conditions d'analyse sont résumées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

HPLC, Jasco	
Colonne	Shodex SH 1011
Température	50°C
Phase mobile	H ₂ SO ₄ à 0,02 mol.L ⁻¹
Débit	0,8 mL.min ⁻¹
Pompe	PU 2089 plus
Passeur d'échantillons	AS 2055 plus
Volume injection	20 µl
Détecteur indice de réfraction	RI-2031

II. Caractérisation de l'hydratation des sucres

II.1 Approche macroscopique : méthode thermodynamique

II.1.1 Méthode densitométrique

Comme présenté dans le chapitre I, différentes méthodes thermodynamiques permettent de fournir des informations sur les interactions structurales d'hydratation en solution. Parmi celles-ci, la méthode densitométrique permet de caractériser les propriétés d'hydratation des sucres en présence d'électrolyte [20,108]. De par sa grande sensibilité, elle est actuellement la méthode la plus utilisée.

La technique consiste à déterminer les volumes molaires apparents des sucres à partir de la mesure de la masse volumique de solutions de compositions en sucre et en électrolyte variables.

Pour tous les électrolytes et les sucres, la gamme de molalité est située entre 0 et 2 mol.kg⁻¹. L'incertitude sur les molalités des solutions est de $\pm 0,04\%$. Le pH des solutions, d'environ 6 ($\pm 0,5$), ne subit aucun ajustement.

Les mesures de masse volumique sont effectuées à l'aide d'un densimètre à tube en U oscillant (Modèle DMA 5000 M, Anton Paar, Austria). Le tube en U, en verre borosilicaté, est électroniquement mis en oscillation à sa fréquence caractéristique. Cette fréquence varie en fonction de la masse volumique de l'échantillon. L'oscillation du tube en U est mesurée par des capteurs optiques et une corrélation entre la fréquence d'oscillation et la masse volumique permet de déterminer la masse volumique des solutions.

La température de la cellule de mesure est maintenue constante et fixée à 298,15 K, avec une précision de $\pm 0,01$ K.

Les données techniques du densimètre DMA 5000 sont détaillées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Données techniques et performances du densimètre DMA 5000 M.

	DMA 5000 M
Plage de mesure	0 à 3 g.cm ⁻³
Répétabilité de la masse volumique (écart type)	0,000001 g.cm ⁻³
Précision de la masse volumique (écart type)	0,000005 g.cm ⁻³
Répétabilité de la température	0,001 K
Précision de la température (écart type)	0,01 K
Temps de mesure	Env. 40 s
Température de mesure	273,15 à 363,15K
Plage de pression	0 à 10 bar
Volume d'échantillon	Env. 1 mL
Compensation automatique de la pression atmosphérique	oui
Correction en viscosité sur l'ensemble de la plage	oui
Oscillateur de référence	oui
Détection automatique de bulles	oui
Vérification visuelle de remplissage	oui

L'étude des interactions dans les systèmes sucre / électrolyte par la méthode densitométrique nécessite de déterminer les volumes molaires apparents, et donc les masses volumiques avec une très grande précision. Par conséquent, la composition des solutions doit être connue avec exactitude et la reproductibilité des résultats doit être également garantie.

La reproductibilité des mesures est assurée par la vérification quotidienne de l'étalonnage de l'appareil qui s'appuie sur la détermination des masses volumiques respectives de l'air et de l'eau déminéralisée et fraîchement dégazée à 20°C. Les valeurs obtenues doivent être de 0,001189 g.cm⁻³ pour l'air et de 0,998203 g.cm⁻³ pour l'eau (à Patm = 1013 hPa). Les constantes d'étalonnage de l'instrument sont ajustées à partir de ces deux mesures lorsqu'une déviation supérieure à l'erreur de mesure, estimée à 5 · 10⁻⁶ g.cm⁻³, est observée.

La masse volumique de chaque solution est mesurée au minimum trois fois, en remplaçant la solution pour chacune des mesures. La valeur retenue est la moyenne des valeurs obtenues (écart maximum à la moyenne ± 5 · 10⁻⁶ g.cm⁻³).

II.1.2 Propriétés volumiques

II.1.2.1 Volume molaire apparent

Le volume molaire apparent d'une espèce est une propriété thermodynamique obtenue à partir de la mesure de la masse volumique de solutions de compositions variables. Le volume molaire apparent du sucre est défini par l'expression [20,67] :

$$V_{\Phi,S}(m_S, m_E) = \frac{M_S}{\rho} - \frac{(1000 + m_E \cdot M_E) \cdot (\rho - \rho_E)}{m_S \cdot \rho \cdot \rho_E} \quad (\text{II-1})$$

Où M_E et M_S désignent les masses molaires de l'électrolyte et du sucre, m_E et m_S les molalités de l'électrolyte et du sucre respectivement, ρ et ρ_E correspondent aux masses volumiques des solutions sucre / électrolyte et électrolyte / eau.

Pour le système sucre / eau, i.e. pour une molalité en électrolyte nulle, le cas ci-dessus se simplifie et l'équation (II-1) devient :

$$V_{\Phi,S}(m_S) = \frac{M_S}{\rho_S} - \frac{1000 \cdot (\rho_S - \rho_0)}{m_S \cdot \rho_S \cdot \rho_0} \quad (\text{II-2})$$

Avec ρ_S, ρ₀ correspondant aux masses volumiques du système sucre / eau et de l'eau pure, respectivement.

II.1.2.2 Volume molaire partiel standard

Le volume molaire apparent d'une espèce neutre à dilution infinie (V^{ν}_S), est égal au volume molaire partiel standard. Il est estimé par régression de l'équation de Masson [71] :

$$V_{\Phi,S} = V_{\Phi,S}^{\circ} + S_S^* \cdot m_S \quad (\text{II-3})$$

Où V^{ν}_S correspond au volume molaire partiel standard du sucre, S_S^* est la pente expérimentale.

II.1.2.3 Nombre d'hydratation

Le nombre d'hydratation, qui révèle explicitement le degré d'hydratation d'un soluté, peut être directement déterminé à partir du volume molaire partiel standard des espèces. La méthode développée par Friedman and Krishnan (1973) pour les acides aminés [109], a été une des plus utilisées pour interpréter la déshydratation des protéines et des acides aminés en présence d'électrolyte [60,83,110,111]. Plus récemment, cette méthode a été utilisée pour quantifier le degré d'hydratation des sucres dans différents électrolytes [53,68].

Le volume molaire partiel d'une espèce est le résultat de deux contributions [109] :

$$V_{\Phi,S}^0 = V_{int} + V_{elec} \quad (\text{II-4})$$

Avec V_{int} désignant le volume molaire intrinsèque du sucre (somme du volume de Van Der Waals $V_{V,W}$ et du volume de vide V_{vide}) et V_{elec} est la baisse de volume provoquée par l'eau électrostrictée.

Le volume molaire intrinsèque, V_{int} , est estimé à partir de la relation suivante [64,112] :

$$V_{int} = \left(\frac{0.7}{0.634} \right) \cdot \frac{M}{d_{cryst}} \quad (\text{II-5})$$

Où M désigne la masse molaire de l'espèce organique ; 0,7 représente la compacité maximale des molécules organiques cristallines ; 0,634 est la compacité des molécules organiques cristallines dans un état désordonné ; d_{cryst} est la densité du cristal.

Les densités des cristaux (d_{cryst}) pour le xylose, le glucose et le saccharose, déterminées par diffraction aux rayons X, sont respectivement de 1,52 g.cm⁻³ [113], 1.56 g.cm⁻³ [114] et 1.59 g.cm⁻³ [115].

La relation entre le volume d'électrostriction V_{elec} et le nombre d'hydratation d'une espèce neutre, n_H , a été rapportée par Millero et al. [112] et s'exprime selon la relation suivante :

$$V_{elec} = n_H(V_e^0 - V_b^0) \quad (\text{II-6})$$

Où V_e^0 est le volume molaire de l'eau électrostrictée ; V_b^0 est le volume molaire de l'eau libre (« bulk water »). La valeur de $V_e^0 - V_b^0$ est de -3,3 cm³.mol⁻¹ à 298,15 K [64].

II.1.2.4 Volume molaire partiel standard de transfert

Comme mentionné dans le Chapitre I, les interactions liées à l'ajout de l'électrolyte dans les systèmes sucre / électrolyte sont caractérisées par le volume molaire partiel standard de transfert, $V^{\circ}_{\phi,S}$, qui s'exprime selon l'équation [20]:

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} = V^{\circ}_{\phi,S}(m_S, m_E) - V^{\circ}_{\phi,S}(m_S) \quad (\text{II-7})$$

Avec $V^{\circ}_{\phi,S}(m_S)$ désignant le volume molaire partiel standard de l'espèce dans le système sucre / eau, $V^{\circ}_{\phi,S}(m_S, m_E)$ correspondant au volume molaire partiel standard de l'espèce dans le système sucre / électrolyte.

II.2 Approche microscopique : mécanique quantique

Cette partie présente quelques éléments de base de chimie quantique. Davantage de précisions sont présentes dans la thèse de L. Castro [116].

II.2.1 Quelques éléments de chimie quantique

« On peut donc concevoir que, par suite d'une grande loi de la nature, à chaque morceau d'énergie de masse propre m , soit lié un phénomène périodique de fréquence ν . Cette hypothèse est la base de notre système : elle vaut, comme toutes les hypothèses, ce que valent les conséquences qu'on en peut déduire. »

Pour décrire un système, la mécanique quantique (MQ) tient compte de la dualité onde-corpuscule, décrit par Louis de Broglie en 1927. Il n'est pas possible de déterminer exactement la trajectoire des particules mais il est possible de déterminer les portions de l'espace où les particules sont réparties. Par exemple, il sera possible de dire qu'un électron se trouve dans une portion de l'espace, dans laquelle l'onde qui lui est associée est non nulle. La particule quantique est alors décrite par une fonction d'onde, qui représente la fonction de distribution des positions possibles des particules.

Le postulat fondamental de la mécanique quantique est que, pour n'importe quel système, il existe une fonction d'onde ψ , dont on peut en extraire les propriétés observables du système, à l'aide de certains opérateurs. L'opérateur qui permet d'extraire l'énergie du système est appelé Hamiltonien H . ψ est une fonction propre et E , l'énergie totale du système en est la valeur propre associée. La fonction d'onde ψ est alors solution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II-8})$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger doivent être interprétées en terme probabiliste [117]. La fonction d'onde ne permet pas d'attribuer à la particule quantique une position précise. Elle permet d'accéder à la probabilité de présence des particules. Le

module au carré de la fonction d'onde peut être interprété comme la densité de probabilité de présence de la particule (par unité de volume).

Les fonctions d'onde vont permettre la description de tout le système. Les systèmes hydrogénoides (monoélectronique) sont les seuls systèmes où il est possible de résoudre de façon exacte l'équation de Schrödinger. Pour les autres systèmes, il n'est possible de ne déterminer que des fonctions d'onde approchées.

L'Hamiltonien

La forme de l'opérateur Hamiltonien, dans une molécule, prend en compte cinq contributions :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_E + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{EN} + \widehat{V}_{EE} + \widehat{V}_{NN} \quad (\text{II-9})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons (T_E) et des noyaux (T_N). Les trois derniers termes définissent la partie potentielle de l'Hamiltonien et représentent l'énergie électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux (V_{EN}) et l'interaction répulsive entre les électrons (V_{EE}) et les noyaux (V_{NN}).

Avec :

$$\widehat{T}_E = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II-10})$$

$$\widehat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \Delta_k \quad (\text{II-11})$$

$$\widehat{V}_{EN} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{i,k}} \quad (\text{II-12})$$

$$\widehat{V}_{EE} = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-13})$$

$$\widehat{V}_{NN} = \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (\text{II-14})$$

Avec les lettres désignant:

- i et j : les électrons
- k et l : les noyaux

Et les termes :

- Δ_a : Laplacien appliqué à la particule a
- m_k : masse de k
- Z_k : numéro atomique de k
- r_{ab} : distance entre les particules a et b

Principe variationnel

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger est que l'ensemble des fonctions d'onde sont inconnues. Toutefois, il existe une solution permettant d'approcher la fonction d'onde de l'état fondamental, c'est-à-dire l'état qui délivre la plus faible énergie. C'est ce qu'on appelle le principe variationnel. Ce principe occupe une place prépondérante dans toutes les applications de chimie quantique.

L'idée est de poser une fonction arbitraire (fonction d'onde d'essai), contenant des paramètres ajustables, fonction des coordonnées électroniques et nucléaires. Le critère de choix est de préférer les fonctions qui donnent les valeurs les plus basses en énergie. Une fois la fonction d'onde d'essai construite, il suffit de chercher les jeux de coefficients permettant de minimiser l'énergie associée à la fonction d'onde, de façon à se rapprocher de la fonction d'onde de l'état fondamental.

Construction de la fonction d'onde d'essai: La méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Afin de résoudre l'équation, une fonction arbitraire d'essai peut être construite, de la manière que l'on souhaite. Dans les systèmes hydrogénoïdes (monoélectroniques) la résolution de l'équation de Schrödinger peut être effectuée de façon exacte. Les fonctions d'onde qui en résultent correspondent aux orbitales atomiques 1s, 2s, 2p, 3s... Dans une situation moléculaire, les fonctions d'essai moléculaires Φ (orbitales moléculaires) peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques φ_i . C'est la méthode LCAO (relation II-15).

$$\Phi = \sum_{i=1}^N a_i \varphi_i \quad (\text{II-15})$$

Les N orbitales atomiques φ_i sont des fonctions d'onde atomique, chacune associées à un coefficient a_i . L'objectif est alors de se rapprocher le plus de la fonction d'onde moléculaire à son état fondamental par utilisation du principe variationnel. Il faut alors déterminer un jeu de coefficients appropriés qui minimise l'énergie de la fonction d'onde moléculaire Φ .

Séparation du mouvement des électrons et des noyaux : Approximation de Born Oppenheimer

Les fonctions d'onde moléculaires sont extrêmement difficiles à calculer à cause du mouvement corrélé des particules puisque les termes d'énergie potentielle de l'Hamiltonien impliquent qu'aucune particule ne peut se déplacer indépendamment les unes des autres.

Une des plus importantes approximations en mécanique quantique est celle de Born-Oppenheimer [118]. Elle se base sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (H^+ pèse 1800 fois plus qu'un électron) et donc que les noyaux se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. Suite à un mouvement nucléaire, la relaxation électronique peut être considérée comme immédiate.

Il devient donc possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et de déterminer les fonctions d'onde électroniques en considérant les noyaux immobiles. Ainsi, la corrélation dans le terme attractif électron-noyau disparaît ($\widehat{V}_{EN} = \text{constante}$), l'énergie de répulsion noyau-noyau devient constante ($\widehat{V}_{NN} = \text{constante}$) et l'énergie cinétique des noyaux nulle ($\widehat{T}_N = 0$), pour une géométrie donnée.

L'équation de Schrödinger devient donc :

$$\widehat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\text{II-16})$$

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T}_E + \widehat{V}_{EN} + \widehat{V}_{EE} \quad (\text{II-17})$$

$$E_{tot} = E_{el} + E_{noy} \quad (\text{II-18})$$

Où \widehat{H}_{el} est l'opérateur Hamiltonien électronique qui comprend le terme d'énergie cinétique des électrons, \widehat{T}_E , le terme d'attraction électron-noyau, \widehat{V}_{EN} , et le terme de répulsion électron-électron, \widehat{V}_{EE} . Ψ_{el} est la fonction électronique et E_{el} , l'énergie électronique.

L'idée fondamentale est alors de trouver la distribution des électrons pour un ensemble fixé de positions nucléaires. La principale difficulté de la résolution de l'équation de Schrödinger provient de la corrélation électron-électron dans le terme de répulsion inter-électronique V_{EE} . En effet, lorsque plusieurs électrons sont présents dans le système, ce terme bloque la résolution exacte du système, il devient nécessaire de faire d'autres approximations pour résoudre l'équation.

Approximations électrons indépendants : Produit de Hartree

Dans un système à 1 électron, la forme de l'Hamiltonien est la suivante (pas de corrélation électronique) :

$$\widehat{H}_{1e} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (\text{II-19})$$

Ce qui peut se mettre sous la forme :

$$\widehat{H}_{1e} = \sum_{i=1}^N \widehat{h}_i \quad (\text{II-20})$$

Avec

$$\widehat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (\text{II-21})$$

Où \widehat{h}_i représente l'Hamiltonien mono-électronique, N le nombre le nombre total d'électrons et M le nombre de noyaux.

L'Hamiltonien est donc la somme d'Hamiltoniens mono-electroniques (coordonnées d'un seul électron). La fonction d'onde électronique est alors constituée d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques, appelé produit de Hartree, Ψ_{HP} :

$$\Psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (\text{II-22})$$

Cette méthode n'est toutefois pas satisfaisante puisqu'elle ne prend pas en compte le terme de répulsion inter-électronique.

Méthode Hartree-Fock

Comme il a été indiqué précédemment, le terme de corrélation inter-électronique V_{EE} bloque la résolution exacte du système. Dans le schéma d'Hartree-Fock (HF), afin de contourner ce problème, il est considéré que chaque électron se déplace indépendamment les uns des autres, dans le champ moyen des autres N-1 électrons et des M noyaux.

L'opérateur mono-électronique de Fock est alors défini par :

$$\widehat{f}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_{HF} \quad (\text{II-23})$$

Dans cette équation (II-23), la répulsion électron-électron n'est prise en compte que de façon moyenne, avec le terme V_{HF} qui prend en compte le calcul des intégrales coulombiennes et d'échange. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les

interactions entre électrons. Le premier terme représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux nuages électroniques. L'intégrale d'échange réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans deux orbitales différentes ayant des spins parallèles (deux électrons de spins parallèles se repoussent moins que deux électrons à spins antiparallèles).

La résolution de l'équation de Schrödinger passe alors par l'utilisation d'une méthode itérative appelée méthode du champ cohérent (Self Consistent Field), dont la méthode est représentée sur la Figure II-1.

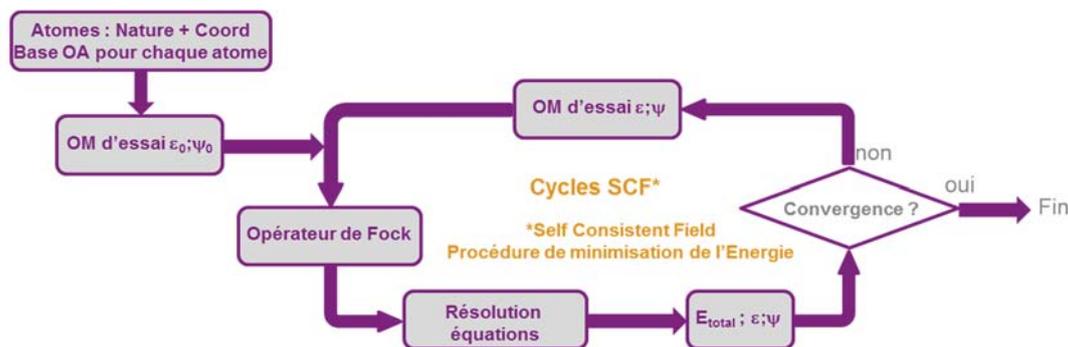


Figure II-1 : Représentation schématique de la méthode SCF (Self Consistent Field)

Dans la méthode SCF, on part d'un jeu d'orbitales d'essai puis l'énergie totale est calculée. L'opérateur de Fock est construit puis les équations de Hartree-Fock sont résolues, permettant d'obtenir un nouveau jeu d'orbitales. A partir de ce jeu d'orbitales, une nouvelle énergie est calculée et un nouvel opérateur Fock est construit. Tant que l'énergie totale ne converge pas vers une limite (condition de stationnarité), le processus est réitéré.

Lorsque qu'il y a convergence, il y a cohérence (égalité) entre les orbitales qui ont été utilisées pour construire l'opérateur de Fock et les orbitales que l'opérateur Fock a permis d'obtenir.

Dans la méthode Hartree-Fock, la répulsion instantanée d'électrons ayant des spins antiparallèles n'est pas prise en compte, ce qui fait que cette méthode ne donne que des résultats très approximatifs. Schématiquement parlant, les électrons s'approchent trop près les uns des autres puisque le terme d'interaction électronique n'est traité que d'une façon moyenne.

L'énergie de n'importe quelle fonction d'onde approximée par la méthode HF sera toujours supérieure à celle de l'état fondamental. La différence entre l'énergie calculée et l'énergie réelle est appelée énergie de corrélation. Le développement de méthodes permettant de déterminer cette énergie de corrélation constitue un domaine actif de recherches en chimie quantique.

Les méthodes qui ont été introduites à la suite de Hartree-Fock ont toutes pour objectif de déterminer l'énergie de corrélation, elles peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes post-HF d'une part et d'autre part, les théories qui dérivent de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est la méthode utilisée dans cette thèse.

II.2.2 Fondations de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

L'approche conventionnelle de la mécanique quantique utilise la fonction d'onde comme la quantité centrale, qui contient toutes les informations de l'état de la particule. Cependant la fonction d'onde est très complexe, et difficilement interprétable. L'objectif de la DFT est de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

II.2.2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la densité fonctionnelle, telle qu'elle est connue aujourd'hui, est née en 1964, suite à un article publié dans « the physical review », par Hohenberg et Kohn [119].

Dans la DFT, chaque électron interagit avec les autres et avec un potentiel externe, qui est l'attraction nucléaire ressentie par les électrons.

Le premier des théorèmes de Hohenberg et Kohn affirme :

« qu'une densité électronique ρ_0 détermine un unique potentiel externe v_E ».

La densité détermine alors un hamiltonien et permet d'accéder à une fonction d'onde et à l'énergie fondamentale du système.

Le second théorème de Hohenberg- Kohn stipule :

« que pour un potentiel externe donné, l'énergie du système $E[\rho]$ est minimale si et seulement si la densité électronique associée correspond à l'état fondamental du système. »

Dans cette approche, l'énergie peut être exprimée à l'aide de la densité électronique et devient une fonctionnelle de la densité, $E[\rho]$. L'approche consiste alors à rechercher l'énergie qui minimise la densité.

Les théorèmes de Hohenberg- Kohn permettent ainsi d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger, dépendante de $3N$ variables (avec N correspondant au nombre total de particules) à l'aide de la densité électronique, fonction de trois variables. Par ailleurs, si la forme de la fonctionnelle est connue, l'énergie du système peut être exprimée pour un potentiel externe donné. Le problème réside alors dans la formulation de la fonctionnelle.

II.2.2.2 L'approche Kohn et Sham

Kohn et Sham (KS) proposent, en 1965, une méthodologie permettant d'écrire la fonctionnelle [120]. Ils introduisent le concept d'un système fictif d'électrons, où les électrons n'interagissent pas entre eux, et ayant pour densité à l'état fondamental, la densité vraie du système d'électrons en interaction.

La méthodologie de Kohn et Sham introduit la fonctionnelle comme suit :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-24})$$

Où $T_s[\rho]$ est la fonctionnelle permettant d'approximer l'énergie cinétique des électrons sans interaction, $V_{ee}[\rho]$ est le potentiel de répulsion électron-électron et $V_{eN}[\rho]$, le potentiel attractif électron-noyau. $E_{XC}[\rho]$, fonctionnelle dite d'échange-corrélation, contient tout ce qui n'est pas connu.

Le terme correctif $E_{XC}[\rho]$ contient la correction de l'énergie cinétique (prenant en compte les interactions entre électrons), et l'ensemble des corrections dérivant du potentiel de répulsion électron-électron.

Ainsi, par cette méthode, autant d'informations que possibles sont déterminées de façon exacte, laissant seulement une part de l'énergie totale approximée par une fonctionnelle appropriée. Il est alors nécessaire d'approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} . La qualité des résultats repose alors exclusivement sur la précision des modèles permettant d'approximer E_{XC} . Quelques-uns des modèles sur lesquels s'appuient les fonctionnelles d'échange corrélation sont introduits dans la prochaine partie.

II.2.2.3 Les fonctionnelles d'échange corrélation

L'approximation de la densité locale (LDA)

La première approche est l'approximation de la densité locale qui stipule, qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. Le modèle repose sur l'idée d'un gaz d'électrons uniforme dont les densités électroniques sont connues.

La LDA peut constituer un assez bon modèle physique pour des métaux simples, notamment pour des éléments comme le sodium, où la densité électronique varie lentement. En réalité, dans la plupart des atomes et des molécules, le gaz d'électron n'est pas homogène et les densités de charge varient rapidement ; il est nécessaire d'introduire d'autres fonctionnelles.

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour tenir compte de la variation spatiale de la densité électronique, l'approximation du gradient généralisé a été développée. Ainsi, de manière à prendre en compte la variation spatiale de la densité électronique, l'énergie d'échange corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi de son gradient. Ces fonctionnelles peuvent être déterminées à partir de données empiriques.

Les fonctionnelles hybrides

Dans l'étude de systèmes complexes, où il existe des corrélations non locales (telles que les interactions de Van der Waals), les méthodes GGA ne donnent pas de résultats suffisants. C'est pourquoi, les fonctionnelles hybrides ont été créées, à partir d'une combinaison de l'échange et corrélation obtenue par la GGA ou la LDA et d'une partie de l'échange d'Hartree-Fock [121]. La part d'échange exacte d'Hartree-Fock résulte de méthodes semi-empiriques.

Actuellement, la fonctionnelle hybride la plus connue est la B3LYP, dont l'utilisation a été suggérée par Steven et al. [122]. Cette fonctionnelle est une dérivée de la corrélation B3PW91, également très utilisée [123]. Toutes ces fonctionnelles hybrides sont très performantes [88]. La fonctionnelle hybride utilisée au cours de cette thèse est la B3PW91.

Il est à noter que la DFT est considérée comme une méthode ab-initio même si les fonctionnelles de la densité comportent des paramètres empiriques.

II.2.3 Bases d'orbitales atomiques

Pour définir au mieux les caractéristiques électroniques des atomes, une base d'orbitales atomiques doit être choisie avec soin pour chaque atome. Les orbitales moléculaires résultent alors d'une combinaison d'orbitales atomiques. Les orbitales sont exprimées afin d'approximer la fonction d'onde et sont généralement de formes complexes.

Deux types de fonctions sont couramment utilisés pour exprimer les orbitales atomiques dans la méthode LCAO : les orbitales de type Slater et celles de type Gaussienne.

Les orbitales de type Slater ressemblent aux orbitales hydrogénoïdes et se présentent comme des fonctions idéales, qui approximent correctement les orbitales atomiques. Cependant, les intégrales de ce type n'ont pas de solution analytique.

Une alternative consiste à utiliser les orbitales de type gaussienne, dont les intégrales sont beaucoup plus faciles à évaluer. Cependant, les orbitales de type gaussienne présentent deux inconvénients majeurs, que ne présentent pas les orbitales de type Slater. Tout d'abord, les orbitales au voisinage du noyau sont mal représentées. Par ailleurs, elles ne représentent pas correctement les électrons de la zone de valence.

Une stratégie consiste alors à effectuer des combinaisons linéaires des orbitales atomiques de type gaussienne pour se rapprocher le plus possible de la forme des orbitales de type Slater. Cette alternative est appelée contraction de base.

Les orbitales atomiques sont plutôt adaptées aux orbitales de symétrie sphérique. Elles sont moins adaptées aux systèmes de symétrie quelconque.

L'espace autour du noyau peut-être découpé en plusieurs zones (Figure II-2).

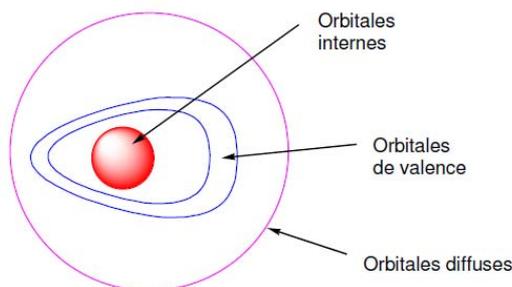


Figure II-2 : Représentation des différentes zones dans la conception d'une base d'orbitales atomiques [124].

Les orbitales internes:

Les orbitales internes sont celles qui sont les plus proches du noyau, leur symétrie est pratiquement sphérique. Un nombre élevé de gaussiennes doit être utilisé pour décrire ces orbitales.

La zone de valence :

Les orbitales atomiques de la zone de valence ne sont plus de symétrie sphérique. C'est la zone où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes et où il est nécessaire d'augmenter la souplesse de la base.

Afin de prendre en compte la déformation du nuage électronique, et permettre au nuage électronique de se contracter ou de se décontracter, il est possible de démultiplier la couche de valence par l'utilisation de bases multiple zéta.

Une autre alternative pour augmenter la souplesse de la base est d'ajouter des orbitales virtuelles, appelées orbitales atomiques de polarisation, en ajoutant à la couche de valence des fonctions (par exemple p, d pour l'atome d'hydrogène).

La zone diffuse

Loin du noyau, la symétrie redevient sphérique. Ces orbitales doivent absolument être prises compte si on veut étudier les interactions à longue portée (Van der Waals), pour les systèmes à liaisons hydrogènes, ou contenant des anions.

Nomenclature des bases.

Les bases minimales les plus utilisées sont celles de Pople ; Elles sont de la forme : $X-YZ$

X correspond aux nombres de gaussiennes primitives pour les électrons de cœur.

Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes primitives. La présence de deux nombres après le trait d'union indique que la base est double zéta (DZ).

Pseudo-potentiel

Pour alléger les temps de calcul, les électrons internes peuvent être remplacés par un potentiel (pseudo-potentiel) qui décrit l'interaction de ces électrons avec les électrons de valence.

Exemple de base :

Pour l'atome de carbone, la base très utilisée est 6-311 (++)G** :

Cœur : 6 gaussiennes contractées pour chaque orbitale atomique de cœur (orbitale 1s pour les atomes de la deuxième période ; 1s 2s 2p pour ceux de la troisième...)

Valence : base triple zéta. Couche de valence 2s 2p décrit par 3 gaussiennes, 2s' 2p' par une gaussienne, 2s'' 2p'' par une gaussienne.

Couche diffuse : (++) : couche diffuse sur tous les atomes

(+) : couche diffuse sur tous les atomes sauf l'hydrogène

Polarisation : (* *) : fonction de polarisation sur tous les atomes

(* *) : fonction de polarisation sur tous les atomes sauf H

II.2.4 Méthodologie

L'objectif est d'évaluer les interactions qui existent dans les systèmes sucre / ion / eau à l'échelle moléculaire en utilisant une méthode de mécanique quantique. Pour cela, l'approche est basée sur l'étude de systèmes de complexité croissante en étudiant tous d'abord les ions, puis les ions en présence de contre-ion(s), puis les sucres, puis les sucres en présence de cation et enfin les sucres avec des électrolytes.

Les calculs des propriétés des espèces sont réalisés par mécanique quantique à l'aide du programme Gaussian 03. La méthode employée est la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3PW91[123]. Cette fonctionnelle permet de représenter correctement les systèmes où de multiples liaisons hydrogènes existent [125]. Les atomes ont été décrits avec la base de fonctionnelle Gaussienne 6-31G**. Les résultats énergétiques sont donnés à 298,15K.

Pour évaluer les énergies d'interaction entre les espèces, une procédure pas à pas est utilisée : les molécules d'eau autour des espèces sont ajoutées une à une à la dernière structure optimisée, jusqu'à ce que la première couche d'hydratation de chaque espèce soit complète. A chaque nouvelle insertion de molécule d'eau, les calculs d'optimisation

autorisent la relaxation complète de la structure du réseau d'eau autour des espèces, permettant aux molécules d'eau de retrouver un nouvel arrangement correspondant au minimum énergétique de la structure.

Les trois conditions, permettant de considérer que la couche d'hydratation coordonnée à une espèce est complète, sont les suivantes :

- La dérivée de l'énergie d'hydratation de l'espèce par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive,
- L'énergie d'hydratation de l'espèce (i.e. énergie d'interaction espèce / eau) atteint un plateau,
- Le nombre de coordinations de l'espèce se stabilise.

Les propriétés d'hydratation des espèces (i.e. interaction espèce / eau), sont caractérisées par : *(i)* le nombre de coordinations, *(ii)* la distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées, *(iii)* l'énergie d'hydratation de l'espèce, calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau, et *(iv)* l'énergie apportée par les molécules d'eau coordonnées, calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau.

Le nombre de coordinations représente le nombre de molécules d'eau directement en interaction avec une espèce. Un atome est considéré en interaction directe avec l'autre, si les deux atomes sont à une distance inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes [126,127]. Les rayons de Van der Waals des atomes sont indiqués dans le Tableau II-5. Ainsi, par exemple, une liaison hydrogène est établie entre O et H si la distance entre les atomes est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes en interaction, soit à une distance inférieure à 2,5 Å [88].

Tableau II-5 : Rayons de Van der Waals des espèces étudiées, en Å [126].

Espèces	r_{vaw} (Å)
Li	1,90
Na	2,30
K	2,70
Mg	1,96
Ca	2,41
Cl	1,75
S	1,85
O	1,40
H	1,10

Pour déterminer l'enthalpie (i.e. l'énergie) d'interaction entre différentes espèces (par exemple entre i, j et k), il est considéré que l'énergie totale du système i+j+k, H_{i+j+k} , provient de l'énergie de chacune des espèces (H_i , H_j , H_k), de l'énergie d'interaction binaire entre i et j ($H_{i/j}$), de l'énergie d'interaction binaire entre j et k ($H_{j/k}$), de l'énergie d'interaction binaire entre i et k ($H_{i/k}$) et de l'énergie d'interaction ternaire entre les 3 espèces i, j et k ($H_{i/j/k}$). Soit :

$$H_{i+j+k} = H_i + H_j + H_k + H_{i/j} + H_{j/k} + H_{i/k} + H_{i/j/k} \quad (\text{II-25})$$

Lorsque 4 espèces sont en solution, un terme supplémentaire s'ajoute, correspondant à l'énergie d'interaction entre les 4 espèces.

La procédure permettant de calculer chaque terme est décrite au fur et à mesure de l'étude des différents systèmes.

III. Etude du transfert de matière en diffusion

En complément des grandeurs de transfert obtenues dans le cadre de la thèse de Virginie Boy [6], l'étude de transfert de matière en régime de diffusion du glucose en présence de différents électrolytes est réalisée au cours de ces travaux, en utilisant la même membrane de nanofiltration. Le protocole expérimental ainsi que les méthodes d'analyse mises en œuvre sont détaillés dans la thèse de Virginie Boy et rappelés sommairement par la suite.

III.1 Membrane et conditionnement

Les expériences de filtration sont réalisées avec une membrane Filmtec NF45, commercialisée par la société *Dow Chemical Compagny*. Les principales caractéristiques de cette membrane sont reportées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Caractéristiques de la membrane NF 45 Filmtec, données fournisseur.

Seuil de coupure	200 g.mol ⁻¹
Perméabilité hydraulique à 25 °C	2.10 ⁻¹¹ m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹
Gamme de pH	3-10 (1-12 en nettoyage)

Le point isoélectrique de cette membrane est de 5,1. Le pH des solutions étant voisin de 6, la surface de la membrane est chargée négativement dans nos conditions.

Afin d'obtenir un état stable de la membrane pour un électrolyte donné, la membrane est conditionnée par circulation puis par trempage dans la solution électrolytique, à 1 mol.kg^{-1} , pendant 12 heures [34].

III.2 Expériences de diffusion

Pour les expériences de diffusion, la molalité en glucose est fixée à 1 mol.kg^{-1} et celle des électrolytes à une molalité en cation à 1 mol.kg^{-1} . Les électrolytes utilisés sont LiCl, NaCl, KCl, MgCl_2 et CaCl_2 .

La cellule de diffusion, de marque PC Cell, est constituée d'un empilement de 2 motifs élémentaires formés de deux compartiments, alimentation et éluat. La surface membranaire totale est de 128 cm^2 (soit 2 membranes de $8 \times 8 \text{ cm}$).

Deux pompes à transmission magnétique (pompes AB, série T-MAG-P23 PP) assurent la circulation des solutions dans chaque réservoir (alimentation et éluat). Les débits de circulation sont fixés à 15 L.h^{-1} dans chaque compartiment. Le schéma de principe du dispositif expérimental mis en place pour les expériences de diffusion est représenté sur la Figure II-3.

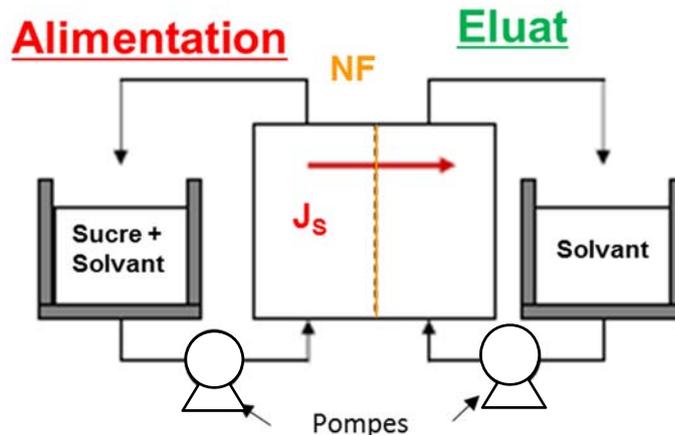


Figure II-3 : Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de diffusion.

Dans le réservoir d'alimentation, une solution d'eau osmosée contenant le glucose (ou l'électrolyte contenant le sucre) est introduite. Le réservoir d'éluat est initialement rempli avec le même solvant que celui placé dans le réservoir d'alimentation (eau pure ou électrolyte). Les volumes des solutions dans les réservoirs alimentation et éluat sont de 1 L. Un cryostat permet de maintenir une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les réservoirs.

En raison de la différence de concentration en glucose de part et d'autre de la membrane, le sucre diffuse du compartiment le plus concentré (alimentation) vers le moins concentré (éluat). Ce flux s'accompagne d'un flux osmotique, dans le sens des concentrations croissantes. Toutefois, aucune variation de volume des compartiments n'a été observée pendant les expériences. Le flux osmotique est donc négligeable dans les conditions expérimentales.

Des échantillons sont prélevés dans le réservoir éluat et dilués entre 20 et 40 fois afin de déterminer les concentrations en glucose suivant la méthode analytique décrite précédemment.

Les flux de sucre sont alors déterminés à partir du nombre de moles de sucre transférées au cours du temps, et ramenés à une unité de surface de la membrane.

Les expériences sont réalisées au minimum deux fois. Pour toutes les expériences, l'évolution du nombre de moles de glucose en fonction du temps est linéaire, ce qui confirme que le gradient de concentration de glucose est constant pendant toute la durée de l'expérience.

Des exemples sont donnés sur les Figures II-4-a et II-4-b, pour les systèmes glucose / eau et glucose / NaCl. Pour l'ensemble des résultats, l'écart entre le nombre de moles de glucose transférées à la droite calculée n'excède pas 10 %.

Le protocole spécifique pour dissocier et quantifier la contribution de la modification des propriétés des solutés sur le transfert des sucres est décrit dans la thèse de Virginie Boy [6].

Dans les systèmes sucre / eau, les mesures de flux de sucre, $J_{S,W}$, au travers la membrane conditionnée, permettent d'estimer l'influence de l'électrolyte sur les propriétés de la membrane. L'impact global de l'électrolyte sur le transfert de sucre est estimé par des mesures de flux de sucre dans les systèmes sucre / électrolyte, $J_{S,EI}$. Ainsi, l'impact des modifications des propriétés du sucre, provoquées par la présence d'électrolyte, est estimé à partir du flux additionnel de sucre, J , selon la relation suivante :

$$\Delta J = J_{S,EI} - J_{S,W} \quad (\text{II-26})$$

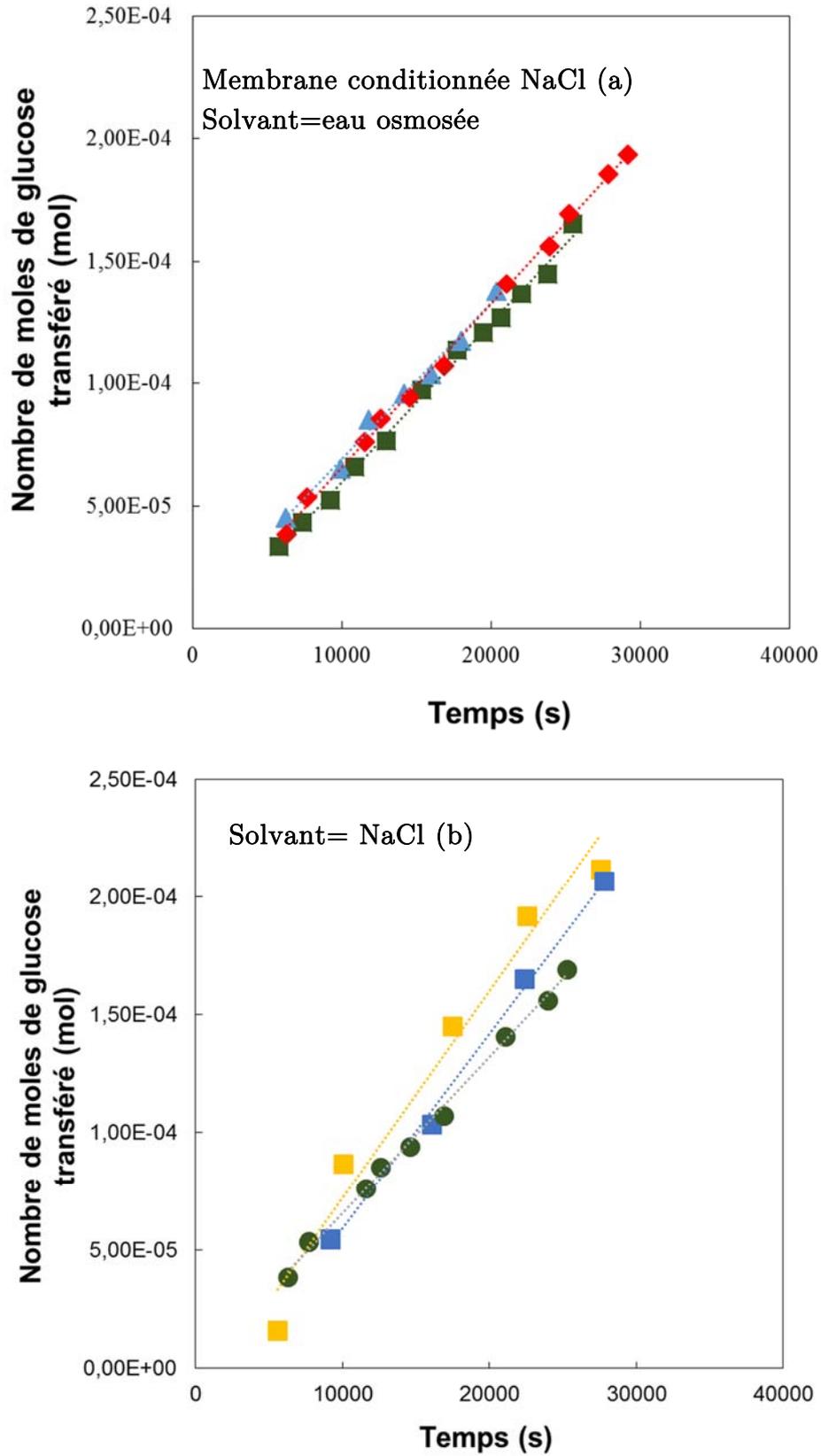


Figure II-4 : Evolution du nombre de moles de glucose transférées dans le réservoir éluat en fonction du temps à 298,15 K, expérience réalisée 3 fois. [Glucose alimentation]=1 mol.kg⁻¹ (a) solvant=eau osmosée, membrane conditionnée NaCl, (b) solvant = NaCl à 1 mol.kg⁻¹.

Conclusion

Dans ce chapitre, les solutés (sucres et électrolytes) ainsi que les techniques analytiques utilisés au cours de cette étude ont été présentés.

Dans un premier temps, la méthode densitométrique, permettant de caractériser l'hydratation des sucres en fonction de la composition a été détaillée. Elle s'appuie sur la mesure de masses volumiques de solutions de compositions variables en sucre et en électrolyte. Au vue de la précision recherchée, une méthode a été mise en place pour préparer les solutions et connaître leur composition exacte.

L'influence de l'électrolyte sur l'hydratation du sucre, résulte d'interactions à l'échelle moléculaire entre le sucre, les ions et l'eau. Ainsi, la mécanique quantique qui permet de décrire le comportement des particules à l'échelle atomique, est utilisée dans cette étude afin de caractériser les interactions dans les systèmes sucre / ions / eau. Dans ce chapitre, quelques éléments de base de la chimie théorique ont été décrits et la méthodologie utilisée au cours de cette thèse a été détaillée.

La procédure expérimentale permettant l'étude de transfert de matière à travers des membranes de nanofiltration, en régime de diffusion a été détaillée. L'influence de l'électrolyte sur les modifications des propriétés des sucres est estimée à partir de l'augmentation du flux de sucre en présence d'électrolyte.

CHAPITRE III :

Impact des interactions triples sucre /
ion / eau sur l'hydratation des sucres :
approche thermodynamique

CHAPITRE III : Impact des interactions triples sucre / ion / eau sur l'hydratation des sucres : approche thermodynamique

Différents travaux ont montré que la méthode densitométrique est pertinente pour étudier les interactions sucre / électrolyte et caractériser l'hydratation des sucres. Cette méthode, présentée dans le chapitre précédent, est basée sur la mesure de masses volumiques de solutions de compositions variables en sucre et en électrolyte.

L'étude bibliographique a montré que le manque de données expérimentales systématiques rend difficile la compréhension de l'impact des caractéristiques des ions (cation / anion, charge, taille et hydratation) sur les propriétés d'hydratation des sucres. Ainsi, dans ce travail, il est proposé d'étudier les propriétés volumiques de sucres de différentes masses molaires (xylose, glucose et saccharose) en fonction de la composition ionique pour un nombre important d'électrolytes (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄).

L'objectif de ce chapitre consiste à établir un lien entre les propriétés des ions, les interactions sucre / électrolyte (cation, anion, charge, taille et hydratation) et l'hydratation des sucres.

Enfin, le nombre d'hydratation, qui révèle explicitement le degré d'hydratation d'un soluté, est déterminé à partir des propriétés volumiques des espèces, pour différentes compositions ioniques.

I. Résultats

Comme précisé dans le chapitre II, la méthode densitométrique consiste à déterminer le volume molaire apparent d'un sucre à partir de la mesure de la masse volumique de solutions de compositions variables.

Les masses volumiques de solutions de sucre dans l'eau et dans des électrolytes sont mesurées à 298,15 K. A partir de ces mesures, les volumes molaires apparents des sucres sont calculés puis utilisés pour déterminer le volume molaire partiel standard du sucre. Le volume molaire partiel standard de transfert des sucres est ensuite exploité pour obtenir des informations sur l'hydratation des sucres, fixée par les interactions sucre / électrolyte.

I.1 Volume molaire partiel standard

Les résultats des mesures expérimentales de masses volumiques de solutions contenant les sucres dans l'eau et dans l'électrolyte, ainsi que les volumes molaires apparents des sucres, $V_{\phi,s}$, sont donnés en Annexe A2. Pour ces deux espèces, l'échelle de molalité est située entre 0 et 2 mol.kg⁻¹. L'écart-type sur les valeurs de $V_{\phi,s}$ est d'environ 0,02 cm³.mol⁻¹.

La Figure III-1 représente l'évolution du volume molaire apparent du glucose ($V_{\phi,s}$) en fonction de sa molalité (m_s), pour des molalités croissantes en NaCl (Figure III-1-a) et CaCl₂ (Figure III-1-b). L'écart entre les valeurs expérimentales obtenues dans la présente étude, et celles rapportées dans d'autres travaux [20], pour le système glucose / NaCl ne dépasse pas 0,3% (Figure III-1-a). La variation du volume molaire apparent pour le saccharose en fonction de sa molalité, à différentes molalités en NaCl et CaCl₂, est présentée sur la Figure III-2. Des variations similaires sont obtenues pour les autres systèmes sucre / électrolyte étudiés (résultats non présentés).

Les Figures III-1 et III-2 montrent que le volume molaire apparent du sucre en présence d'électrolyte est supérieur à celui dans l'eau. Pour une molalité en sucre donnée, le volume molaire apparent du sucre augmente avec la concentration en électrolyte. Par ailleurs, le volume molaire apparent du sucre augmente linéairement avec la molalité en sucre, m_s .

Le volume molaire apparent à dilution infinie en sucre, $V_{\phi,s}^0$, égal au volume molaire partiel standard du sucre, est obtenu à partir de l'équation de Masson [71] :

$$V_{\phi,s} = V_{\phi,s}^0 + S_s^* \cdot m_s \quad (\text{III-1})$$

où S_s^* est la pente expérimentale (en cm³.kg.mol⁻²).

Le volume molaire partiel standard du sucre, $V_{\phi,s}^0$, caractérise les interactions soluté-solvant, les interactions sucre-sucre étant négligeables à dilution infinie en sucre [46].

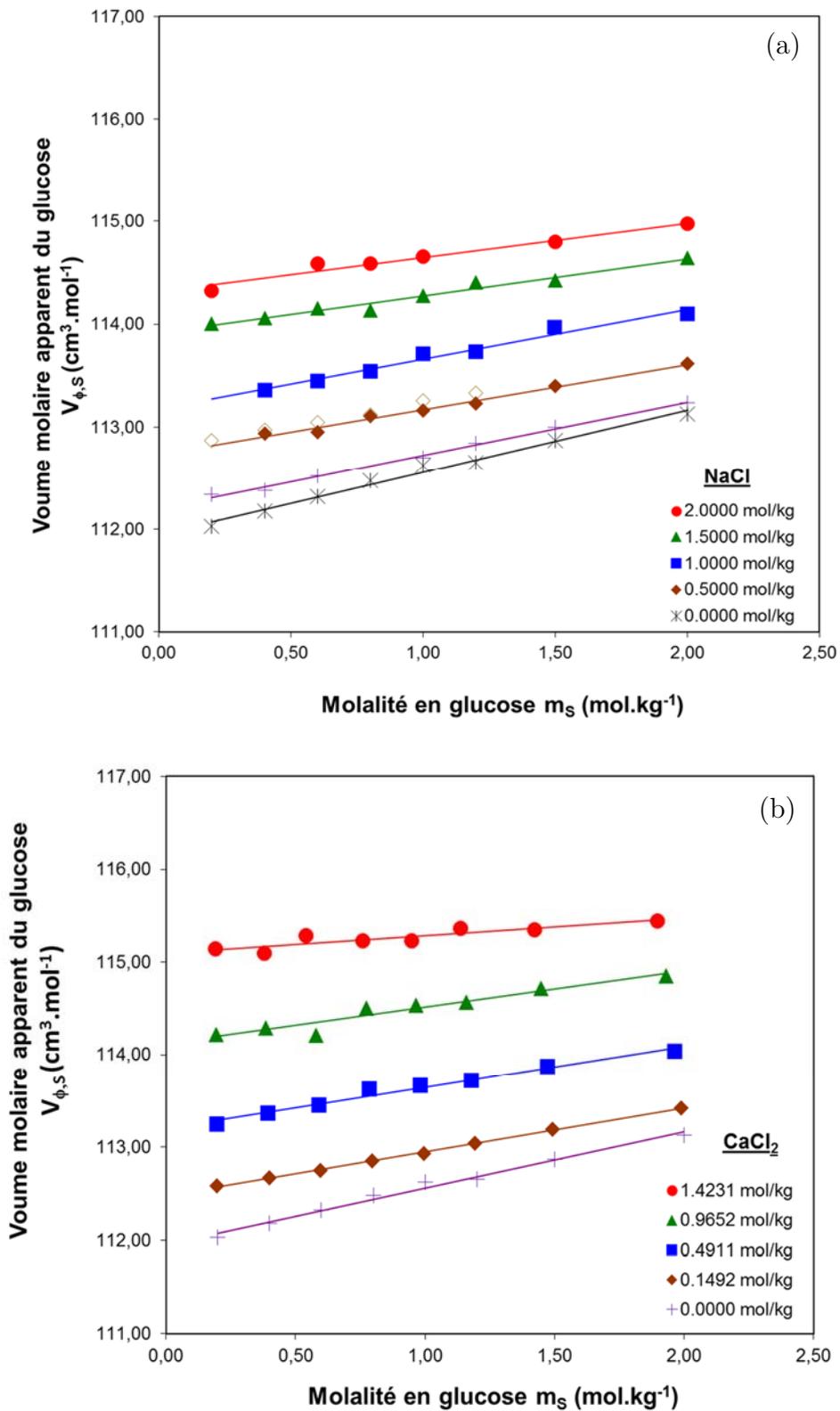


Figure III-1 : Evolution du volume molaire apparent du glucose, $V_{\phi,s}$, en fonction de sa molalité, m_s , pour les systèmes glucose / NaCl (a) et glucose / CaCl₂ (b) à 298,15 K : influence de la molalité en électrolyte. Comparaison avec les valeurs publiées : symboles vides [20].

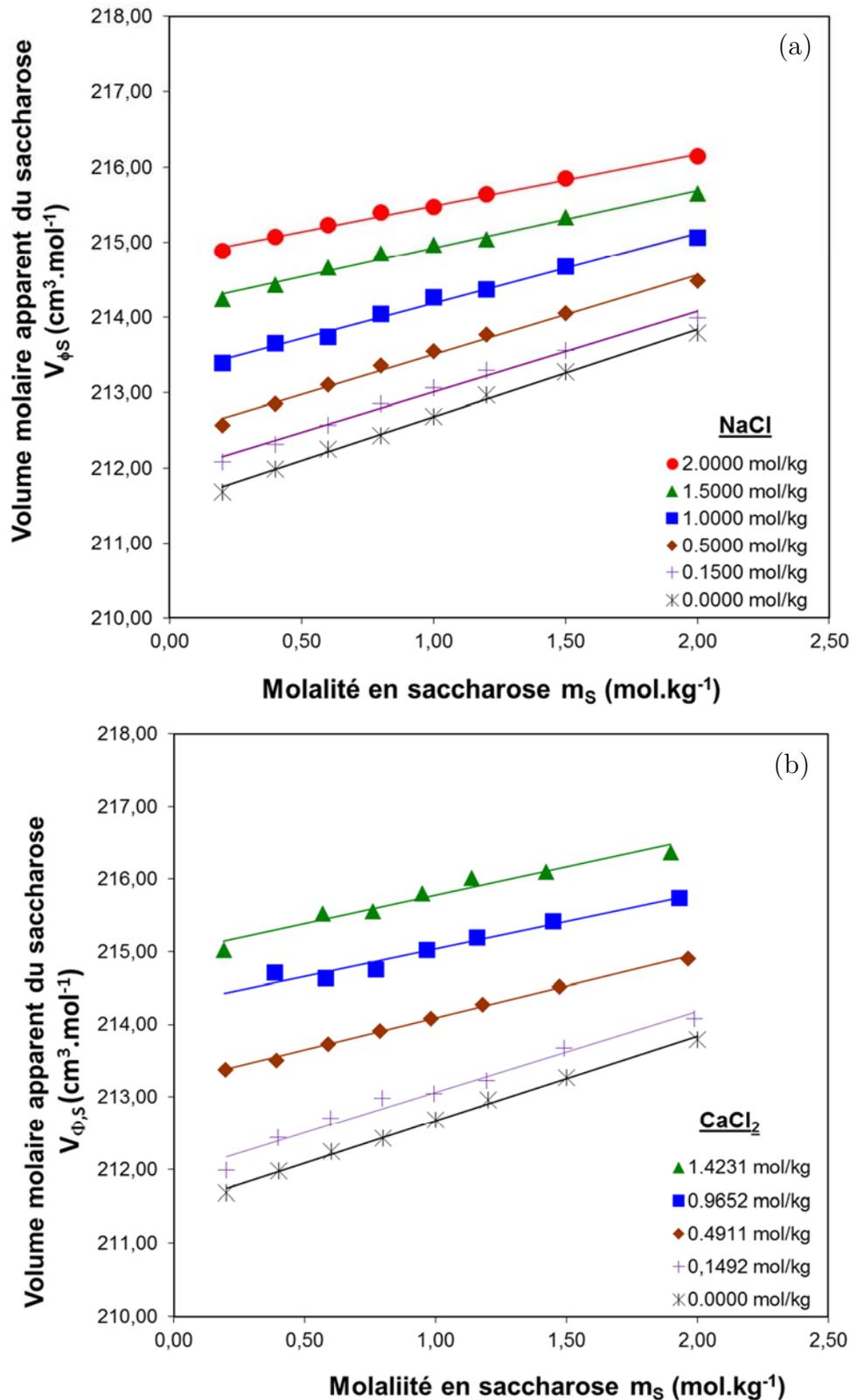


Figure III-2 : Evolution du volume molaire apparent du saccharose, $V_{\phi,S}$, en fonction de sa molalité, m_S , pour les systèmes saccharose / NaCl (a) et saccharose / CaCl₂ (b) à 298,15 K : influence de la molalité en électrolyte.

Les valeurs de S_s^* et de $V_{,s}^0$, obtenues pour les systèmes sucre / électrolyte, sont présentées dans les Tableaux III-1, III-2 et III-3. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux rapportés dans d'autres études de la littérature. A titre d'exemple, le volume molaire partiel standard du glucose en solution aqueuse de NaCl à 0,5 mol.kg⁻¹, d'une valeur de 112,73 cm³.mol⁻¹ dans la présente étude, est proche de la valeur de 112,77 cm³.mol⁻¹, rapportée dans des conditions comparables [20]. De même, le volume molaire partiel standard du xylose, en solution aqueuse de NaCl à 0,5 mol.kg⁻¹, de 96,11 cm³.mol⁻¹, est également en accord avec la valeur de 96,09 cm³.mol⁻¹ rapportée dans la littérature [20].

Dans tous les cas étudiés, les valeurs de S_s^* ($\pm 0,03$ cm³.kg.mol⁻²) sont positives. Ces valeurs positives montrent que les interactions sucre-sucre sont attractives et qu'elles augmentent avec la concentration en sucre. Par ailleurs, les valeurs de S_s^* diminuent en présence d'électrolyte et la diminution est d'autant plus importante que la molalité en électrolyte, m_E , augmente. Ainsi, les interactions sucre-sucre diminuent lorsque la concentration en électrolyte augmente.

Les résultats montrent également que les volumes molaires partiels standards du sucre dans l'électrolyte sont supérieurs à ceux dans l'eau et qu'ils augmentent avec la molalité en électrolyte. Ce point sera discuté plus en détails par la suite.

Tableau III-1 : Volumes molaires partiels standards $V_{\phi,S}^0$ ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) des sucres à 298,15 K dans des solutions de chlorure, contenant des cations monovalents : Influence de la molalité en électrolyte m_E (mol.kg^{-1}). Les pentes S^*_s ($\text{cm}^3.\text{kg.mol}^{-2}$) sont indiquées entre parenthèses.

	m_E	Xylose	Glucose	Saccharose
Eau	0,0000	95,53	111,95	211,51
		(0,38)	(0,60)	(1,16)
LiCl	0,1500	95,65	112,21	211,86
		(0,36)	(0,49)	(1,06)
	0,5000	95,79	112,44	212,11
		(0,37)	(0,50)	(1,10)
	1,0000	96,07	112,85	212,69
		(0,33)	(0,41)	(1,01)
2,0000	96,78	113,49	213,82	
	(0,17)	(0,41)	(0,71)	
NaCl	0,1500	95,68	112,20	211,93
		(0,37)	(0,52)	(1,07)
	0,5000	96,11	112,73	212,44
		(0,32)	(0,44)	(1,06)
	1,0000	96,57	113,13	213,25
		(0,26)	(0,54)	(0,94)
1,5000	97,00	113,92	214,16	
	(0,27)	(0,36)	(0,77)	
KCl	0,1500	95,66	112,15	211,88
		(0,39)	(0,57)	(1,05)
	0,5000	96,08	112,71	212,67
		(0,34)	(0,48)	(0,91)
	1,0000	96,58	113,44	213,68
		(0,26)	(0,34)	(0,67)
2,0000		114,38	214,88	
		(0,28)	(0,53)	

Tableau III-2 : Volumes molaires partiels standards $V_{\phi,S}^0$ ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) des sucres à 298,15 K dans des solutions de chlorure, contenant des cations divalents : Influence de la molalité en électrolyte m_E (mol.kg^{-1}). Les pentes S^*_S ($\text{cm}^3.\text{kg.mol}^{-2}$) sont indiquées entre parenthèses.

	m_E	Xylose	Glucose	Saccharose
MgCl₂	0,1500	95,76 (0,36)	112,37 (0,50)	212,07 (1,03)
	0,4744	96,17 (0,34)	112,92 (0,49)	212,84 (0,97)
	0,9024	96,66 (0,34)	113,56 (0,41)	213,73 (0,79)
	1,2907	97,04 (0,30)	114,35 (0,21)	214,46 (0,72)
CaCl₂	0,1492	95,91 (0,32)	112,48 (0,47)	211,95 (1,11)
	0,4911	96,38 (0,33)	113,20 (0,44)	213,21 (0,88)
	0,9652	97,23 (0,31)	114,12 (0,39)	214,28 (0,76)
	1,4231	97,68 (0,29)	115,10 (0,19)	215,00 (0,77)

Tableau III-3 : Volumes molaires partiels standards $V_{\phi,S}^0$ ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) des sucres à 298,15 K dans des solutions de sulfate, contenant des cations monovalents et divalents : Influence de la molalité en électrolyte m_E (mol.kg^{-1}). Les pentes S^*_S ($\text{cm}^3.\text{kg.mol}^{-2}$) sont indiquées entre parenthèses.

	m_E	Xylose	Glucose	Sucrose
Na₂SO₄	0,1500	96,15 (0,30)	112,82 (0,45)	212,34 (1,12)
	0,5000	96,97 (0,42)	114,05 (0,38)	214,40 (0,76)
	0,7500	97,64 (0,34)	114,90 (0,26)	215,64 (0,53)
	1,0000	98,18 (0,25)	115,49 (0,19)	216,39 (0,53)
K₂SO₄	0,1500		112,68 (0,49)	212,73 (0,93)
	0,3000		113,41 (0,42)	213,58 (0,83)
	0,5000	97,35 (0,23)	114,23 (0,27)	214,60 (0,67)
MgSO₄	0,1472	95,86 (0,42)	112,45 (0,54)	212,40 (1,00)
	0,4703	96,73 (0,29)	113,57 (0,41)	213,90 (0,72)
	0,8880	97,61 (0,23)	114,63 (0,25)	215,38 (0,54)
	1,2614		115,43 (0,23)	216,36 (0,43)

I.2 Volume molaire partiel standard de transfert

Le volume molaire standard partiel de transfert du sucre, $V_{\phi,S}^{\circ}$, rend compte des interactions liées à l'ajout d'électrolyte dans une solution aqueuse de sucre. Il est calculé à partir de la relation (III-2) définie dans le Chapitre II :

$$\Delta V_{\phi,S}^{\circ} = V_{\phi,S}^{\circ}(m_S, m_E) - V_{\phi,S}^{\circ}(m_S) \quad (\text{III-2})$$

Avec :

$V_{\phi,S}^{\circ}(m_S)$: Volume molaire partiel standard du sucre dans le système sucre / eau

$V_{\phi,S}^{\circ}(m_S, m_E)$: Volume molaire partiel standard du sucre dans le système sucre / électrolyte

Les variations de volume molaire partiel standard de transfert sont interprétées à partir du modèle des interactions structurales [76]. Dans les systèmes sucre / électrolyte, les interactions entre le sucre et les ions se réduisent aux trois interactions suivantes :

- (I) groupements hydrophiles / ions, de charges opposées : entre les groupements hydrophiles du sucre (-OH, et -O-) et les ions de l'électrolyte, de charges opposées,
- (II) groupements hydrophiles / ions, de charges identiques : entre les groupements hydrophiles du sucre (-OH, et -O-) et les ions de l'électrolyte, de charges identiques,
- (III) groupements hydrophobes / ions: entre les groupements hydrophobes de la molécule de sucre (radicaux -CH, -CH₂, -CH₃) et les ions de l'électrolyte.

Des variations représentatives de $V_{\phi,S}^{\circ}$ en fonction de la molalité en NaCl, sont reportées sur la Figure III-3, pour le xylose, glucose et saccharose. Il est observé que, pour tous les sucres, les valeurs de $V_{\phi,S}^{\circ}$ sont positives, et qu'elles augmentent avec la molalité en électrolyte. Les mêmes variations sont obtenues pour les autres systèmes sucre / électrolyte (résultats non représentés). D'après le modèle des interactions structurales, des valeurs positives de volume molaire partiel standard de transfert signifient que les interactions attractives de type (I) sont prédominantes dans les systèmes sucre / électrolyte, devant les interactions répulsives (types II et III). Des variations similaires ont été observées dans la littérature pour des sucres en présence d'électrolyte [70,82,86].

Selon le modèle de Shahidi [72], les valeurs de $V_{\phi,S}^{\circ}$ sont positives lorsque l'électrostriction de l'eau autour des solutés diminue. En effet, en raison de la prédominance des interactions attractives sucre / ions, les liaisons hydrogènes entre le sucre et l'eau deviennent plus faibles. Des molécules d'eau sont alors libérées de la couche d'hydratation des espèces, vers la solution. L'eau libérée occupe un volume plus important que l'eau de la couche d'hydratation. Par conséquent, les valeurs de $V_{\phi,S}^{\circ}$

augmentent. En d'autres termes, les valeurs positives de $V^{\phi,s}$ caractérisent la déshydratation des sucres [78].

De plus, la Figure III-3 montre également que $V^{\phi,s}$ augmente systématiquement quand la concentration en électrolyte augmente. Ainsi, les interactions attractives groupements hydrophiles du sucre / ions sont d'autant plus importantes que la molalité en électrolyte est élevée. Par conséquent, les sucres sont d'autant plus déshydratés que la concentration en électrolyte augmente.

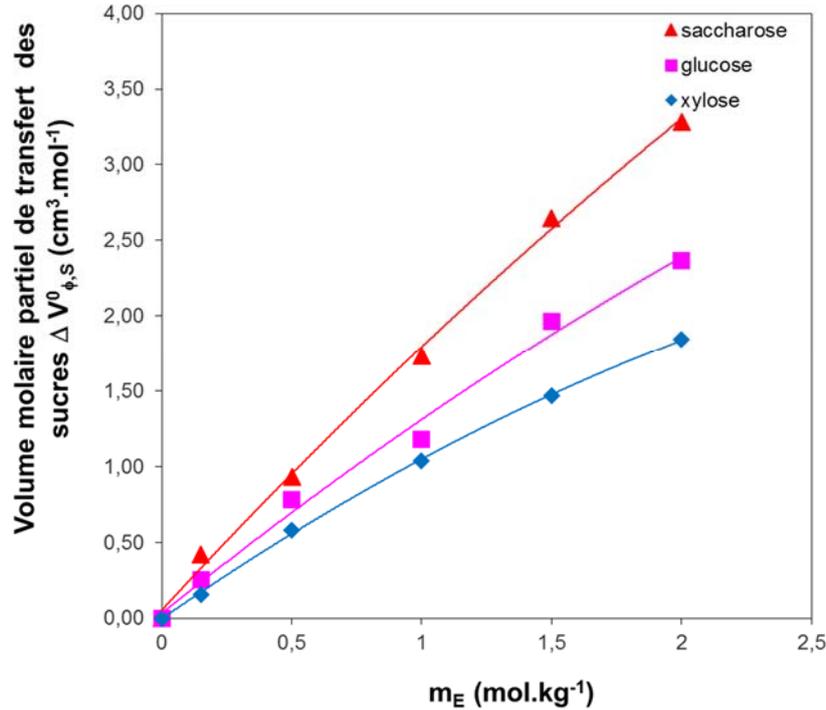


Figure III-3: Volume molaire partiel standard de transfert du xylose, glucose et saccharose $V^{\phi,s}$, en fonction de la molalité en NaCl à 298,15 K: influence de la nature des sucres.

Pour un électrolyte donné, les valeurs de $V^{\phi,s}$ augmentent avec la taille des sucres (mono- à di-saccharide) suivant l'ordre (cf. Figure III-3) :

$$\Delta V^0_{\phi,s} (\text{xylose}) < \Delta V^0_{\phi,s} (\text{glucose}) < \Delta V^0_{\phi,s} (\text{saccharose}).$$

Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature pour des mono- et disaccharides dans des solutions aqueuses de KCl [70] .

Les valeurs de volume molaire partiel standard de transfert montrent que le saccharose interagit plus fortement avec l'électrolyte que le xylose. Ainsi, la variation de l'hydratation du saccharose en présence d'électrolyte est plus élevée que pour le xylose. Comme expliqué dans des travaux antérieurs, cette observation est directement liée au nombre de groupements hydrophiles des sucres impliqués dans les interactions attractives sucre / ion [2]. En effet, le xylose et le glucose contiennent respectivement (4-OH et 1-O-) et (5-OH et 1-O-) alors que le saccharose est constitué de (8-OH et 3-O). Le saccharose, qui dispose d'un nombre de groupements hydrophiles plus élevé est capable de former un plus grand nombre de liaisons hydrogènes avec les ions.

II. Influence de l'électrolyte sur l'hydratation du sucre

II.1 Interactions sucre / électrolyte

L'influence de la nature de l'électrolyte sur l'hydratation des sucres est évaluée à partir des volumes molaires partiels standards de transfert du sucre dans différents électrolytes. A titre d'exemple, les variations de $V^{\circ}_{\phi,S}$ en fonction de la molalité en électrolyte, sont représentées sur la Figure III-4. Nous pouvons observer que les valeurs de $V^{\circ}_{\phi,S}$ dépendent de l'électrolyte (cation et anion) et varient selon la séquence suivante :

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{LiCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{NaCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{KCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{MgCl}_2) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{CaCl}_2) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{MgSO}_4) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{Na}_2\text{SO}_4) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{K}_2\text{SO}_4)$$

Des résultats similaires sont également obtenus pour le xylose et le glucose (résultats non représentés). Ainsi, pour un sucre donné, les sucres sont plus déshydratés en présence de K_2SO_4 qu'en présence de LiCl .

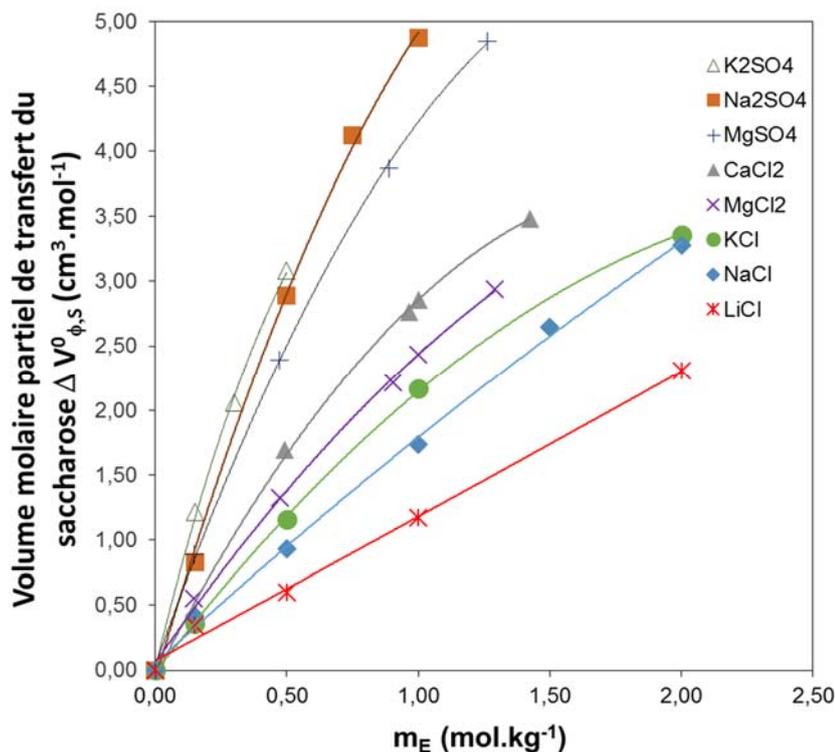


Figure III-4 : Volume molaire partiel standard de transfert du saccharose, $\Delta V^{\circ}_{\phi,S}$, en fonction de la molalité en électrolyte, m_E , à 298,15K : influence de la nature de l'électrolyte.

II.2 Interactions sucre / cation

L'influence du cation de l'électrolyte sur l'hydratation du sucre est évaluée à partir des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres pour un anion donné. Par exemple, l'évolution de $V^{\circ}_{\phi,S}$ du saccharose en présence d'électrolyte, en fonction de la molalité en cation, pour un anion donné, Cl⁻, est reportée sur la Figure III-5. Des résultats identiques sont obtenus pour le xylose et le glucose (non représentés). Nous pouvons remarquer que le volume molaire partiel standard de transfert des sucres augmente selon la séquence suivante:

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{LiCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{NaCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{KCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{MgCl}_2) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{CaCl}_2)$$

En accord avec d'autres travaux, il est observé que les valeurs de $V^{\circ}_{\phi,S}$ pour les cations divalents, Mg²⁺ et Ca²⁺, sont supérieures à celles des cations monovalents, Li⁺, Na⁺, K⁺ [2,82].

Pour un électrolyte 1:1, le volume molaire partiel standard de transfert des sucres suit la séquence suivante :

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{LiCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{NaCl}) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{KCl})$$

Ainsi, dans les solutions de KCl, la déshydratation des sucres est plus importante qu'en présence de LiCl et de NaCl. Banipal et al. ont également rapporté des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres plus importants dans des solutions de KCl que dans des solutions de NaCl [70,85].

Les valeurs de $V^{\circ}_{\phi,S}$ des sucres, dans les électrolytes 2:1, suivent l'ordre suivant :

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{MgCl}_2) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{CaCl}_2)$$

Les valeurs de $V^{\circ}_{\phi,S}$ sont plus élevées en présence de CaCl₂ comparées à des solutions de MgCl₂. Ainsi, les ions Ca²⁺ ont plus d'effet sur la déshydratation des sucres que les ions Mg²⁺.

La variation des valeurs de $V^{\circ}_{\phi,S}$ pour le saccharose, en présence de SO₄²⁻, en fonction de la molalité en cation, est représentée sur la Figure III-6. Les mêmes tendances sont obtenues pour le xylose et le glucose (résultats non représentés). Pour une molalité en cation donnée, il peut être également constaté que les interactions entre le cation et les sites (-OH, -O-) des sucres varient avec le cation et augmentent suivant l'ordre suivant :

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{Na}_2\text{SO}_4) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{K}_2\text{SO}_4) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{MgSO}_4)$$

Cette séquence est identique à celle observée en présence des ions Cl⁻.

Ainsi, pour une molalité en cation donnée, la séquence de variation du volume molaire standard partiel de transfert des sucres ($V^{\circ}_{\phi,S}$) en fonction de la nature du cation, ne dépend pas de l'anion de l'électrolyte :

$$\Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{Na}^+) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{K}^+) < \Delta V^{\circ}_{\phi,S} (\text{Mg}^{2+})$$

En présence de SO_4^{2-} ou de Cl^- , les cations divalents ont un impact plus important sur les volumes molaires partiels standards de transfert que les cations monovalents. De même, en présence de SO_4^{2-} ou Cl^- , K^+ a davantage d'impact que Na^+ .

En résumé, l'étude de l'impact du cation sur les interactions sucre / électrolyte, c'est-à-dire de la déshydratation des sucres en présence d'électrolyte, montre que :

- les cations divalents ont davantage d'impact que les monovalents,
- pour une valence donnée, la déshydratation des sucres augmente selon les séquences suivantes : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ et $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$,
- la nature de l'anion n'a pas d'impact sur la séquence de déshydratation des sucres en fonction du cation.

Il en résulte que les sucres sont plus déshydratés en présence de cations divalents qu'en présence de monovalents, en raison de plus fortes interactions entre les sucres et les cations divalents par rapport aux monovalents (interactions sucre / cation). Ce résultat s'explique à partir de la charge des cations. En effet, en raison de leur charge plus élevée, les cations divalents présentent de plus fortes interactions électrostatiques attractives avec les groupements hydrophiles des sucres (-OH, -O-) que les cations monovalents. En conséquence, ils conduisent à une déshydratation plus importante des sucres comparée aux cations monovalents.

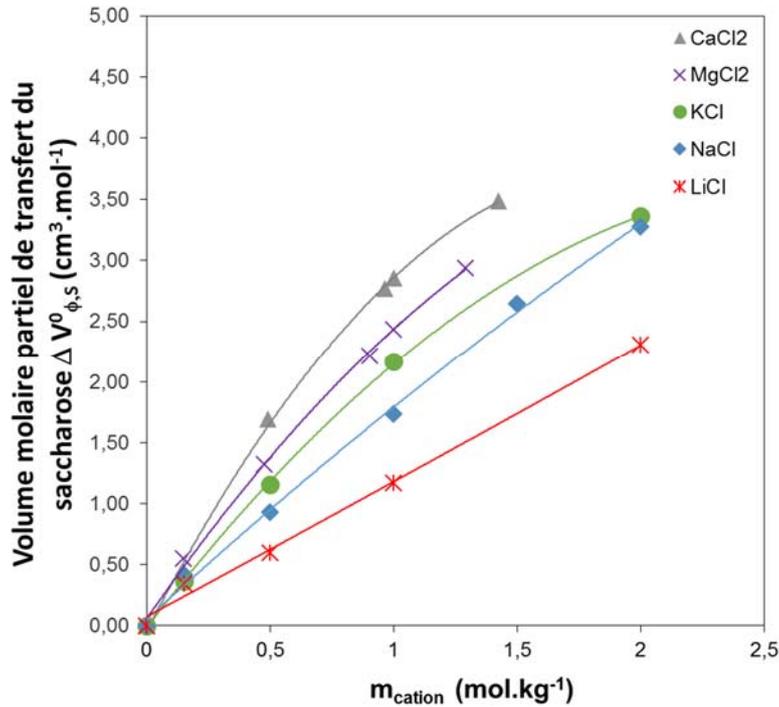


Figure III-5: Volume molaire partiel standard de transfert du saccharose, $\Delta V_{\phi,s}^0$, en fonction de la molalité en cation, m_{cation} , pour un anion donné, Cl^- , à 298,15 K : influence du cation de l'électrolyte.

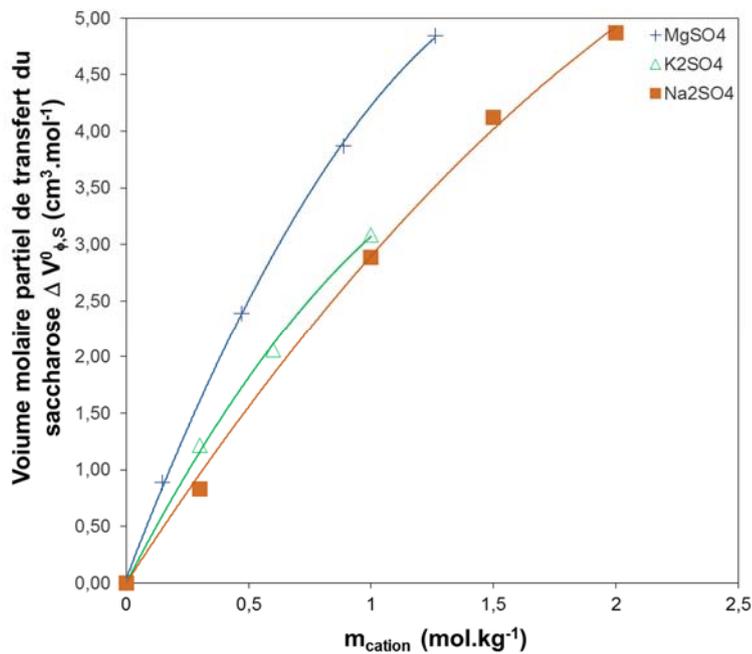


Figure III-6: Volume molaire partiel standard de transfert du saccharose, $\Delta V_{\phi,s}^0$, en fonction de la molalité en cation, m_{cation} pour un anion donné, SO_4^{2-} , à 298,15 K : influence du cation de l'électrolyte.

A présent, en considérant le rôle des interactions électrostatiques entre les groupements hydrophiles des sucres et le cation pour une valence donnée, nous pouvons attendre que la déshydratation des sucres augmente avec la diminution de la taille des ions en raison de l'augmentation de la densité de charge des ions. A titre d'exemple, l'ion Li^+ (ou Mg^{2+}) doit davantage interagir avec les groupes hydrophiles des sucres, comparé aux ions Na^+ et K^+ (ou Ca^{2+}), et ainsi conduire à une déshydratation plus importante des sucres. Cependant, cette tendance est en contradiction avec les résultats obtenus au cours de cette étude. Ainsi, il est nécessaire d'avancer d'autres phénomènes pour expliquer l'impact du cation, pour une valence donnée, sur l'hydratation des sucres.

Comme mentionné précédemment dans le Chapitre I, l'influence des ions sur les volumes molaires partiels standards de transfert des sucres peut être attribuée à leur capacité à structurer ou à déstructurer le réseau d'eau. Cette capacité est exprimée par l'énergie libre d'hydratation d'un ion (énergie de Gibbs) qui représente à la fois le rayon d'hydratation de l'ion, sa charge et le rapport de sa charge ramené à sa taille [128]. Cette grandeur traduit les interactions entre l'ion et les molécules d'eau de sa couche d'hydratation (interactions ion / eau).

Ainsi, afin d'évaluer le rôle des cations sur l'hydratation des sucres, les énergies libres d'hydratation des ions, reportées dans le Tableau III-4, sont mises en parallèle avec les propriétés volumiques des sucres.

Tableau III-4 : Masses molaires des cations et énergies libres d'hydratation des cations à 298,15K, $|G_{\text{hyd}}|$ (valeurs absolues) [129].

Ion	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	$ G_{\text{hyd}} $ (kJ.mol ⁻¹)
Li^+	6,94	475
Na^+	22,99	365
K^+	39,10	295
Cs^+	132,91	250
Mg^{2+}	24,30	1830
Ca^{2+}	40,08	1505

L'énergie libre d'hydratation pour les cations divalents varie entre 1505 et 1830 kJ.mol⁻¹, et celle pour les cations monovalents entre 295 et 475 kJ.mol⁻¹. Pour une valence en cation donnée, l'énergie libre d'hydratation des cations diminue lorsque la masse molaire (et donc la taille) du cation augmente.

L'évolution des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres en fonction de l'énergie libre d'hydratation des cations monovalents (en valeur absolue), pour une molalité en cation donnée de 1 mol.kg⁻¹, est représentée sur la Figure III-7. Les molalités en cations ne sont pas strictement identiques dans les différents systèmes. Afin de comparer les valeurs de $V^{\circ}_{,s}$ pour une molalite en cation donnée (1 mol.kg⁻¹), les valeurs $V^{\circ}_{,s}$ sont obtenues à partir de la régression de la courbe $V^{\circ}_{,s}=f(m_E)$.

Les mêmes tendances que celles représentées sur la Figure III-7 sont obtenues pour d'autres molalités (résultats non représentés). En présence de Cl^- , nous pouvons observer que les valeurs de $V^{\circ}_{\text{0},s}$ augmentent (*i.e.* augmentation de la déshydratation des sucres) quand l'énergie d'hydratation du cation diminue (valeur absolue).

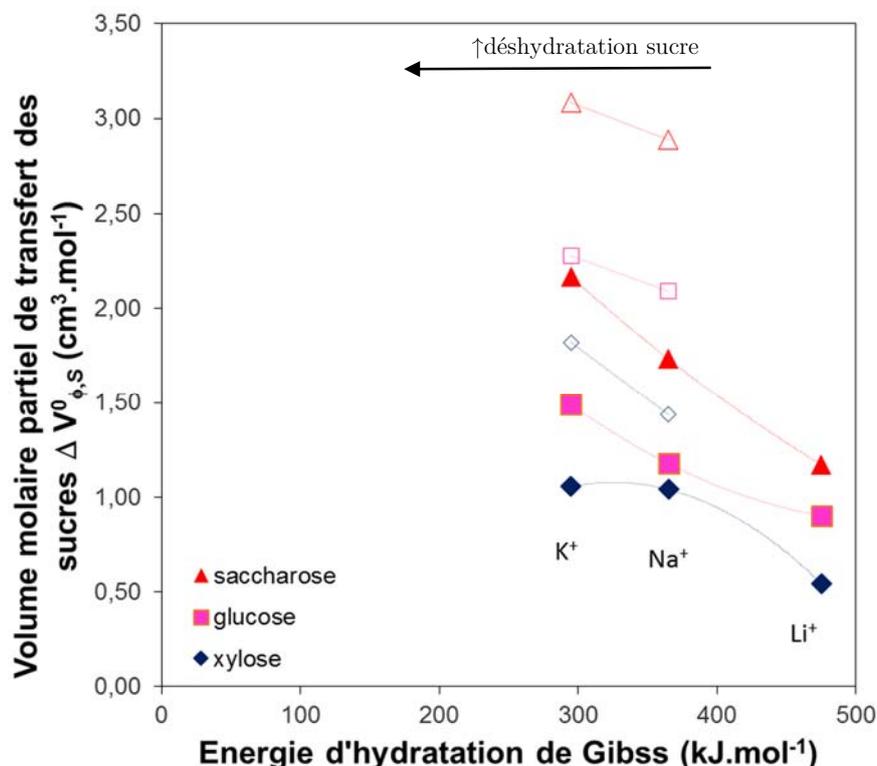


Figure III-7 : Relation entre le volume molaire partiel standard de transfert du xylose, glucose et saccharose, $V^{\circ}_{\text{0},s}$, et l'énergie libre d'hydratation des cations (valeur absolue) pour une molalité en cation de 1 mol.kg^{-1} (cations monovalents). Sels de sulfates: symboles vides; Sels de chlorure: symboles pleins.

La relation entre l'énergie libre d'hydratation des cations et les volumes molaires partiels standards de transfert des sucres est confirmée à partir des propriétés volumiques déterminées en présence de CsCl et NaCl [67]. En effet, d'après les résultats obtenus par Jiang and al., qui ont observé que $V^{\circ}_{\text{0},s}(\text{CsCl}) > V^{\circ}_{\text{0},s}(\text{NaCl})$, et les énergies libres d'hydratation des ions Na^+ et Cs^+ , nous pouvons également conclure que, pour une valence en cation donnée, les valeurs de $V^{\circ}_{\text{0},s}$ augmentent lorsque l'énergie d'hydratation du cation diminue.

Pour un électrolyte 1:2 (en présence de SO_4^{2-}), la Figure III-7 montre également que les valeurs de $V^{\circ}_{\text{0},s}$ augmentent (c'est à dire la déshydratation des sucres augmente) quand l'énergie libre d'hydratation des cations diminue.

La variation des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres en fonction de l'énergie libre d'hydratation des cations divalents, à une molalité de 1 mol.kg^{-1} , est représentée sur la Figure III-8. Les mêmes tendances sont obtenues pour d'autres molalités (résultats non représentés). Comme pour les cations monovalents, il

est observé que la déshydratation du sucre augmente lorsque l'énergie libre d'hydratation du cation diminue.

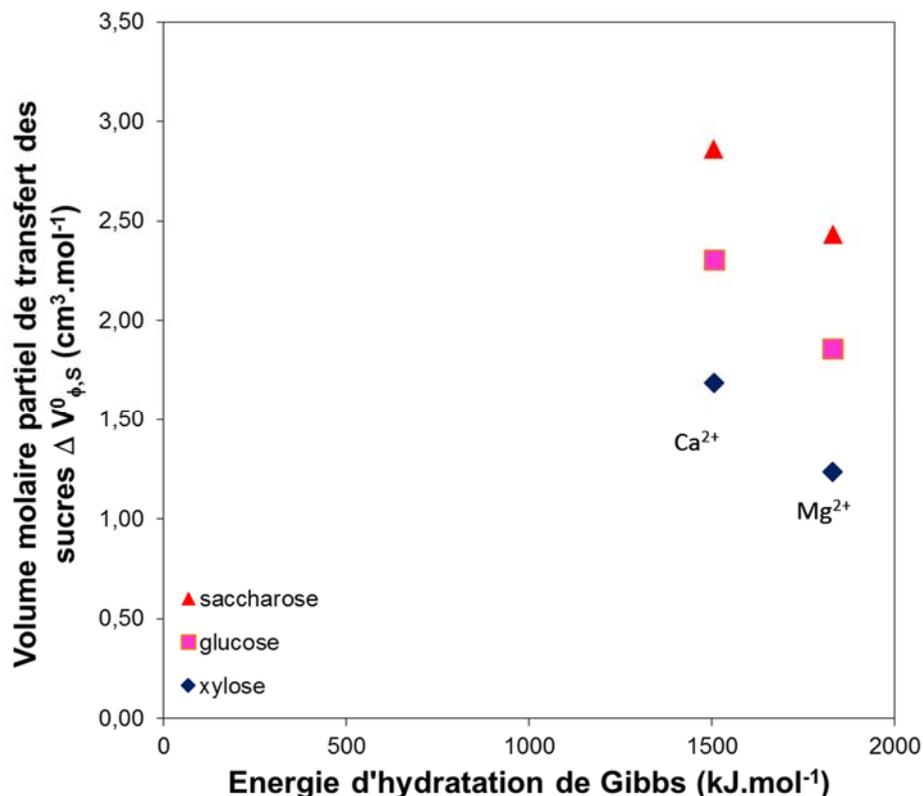


Figure III-8 : Relation entre le volume molaire partiel standard de transfert du saccharose, glucose et xylose, $V^0_{\phi,s}$, et l'énergie libre d'hydratation des cations (valeur absolue) pour une molalité en cation $m_{cation} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ (cations divalents), en présence de Cl.

En conclusion, la déshydratation plus importante des sucres en présence des cations divalents, par rapport aux cations monovalents, est due aux interactions électrostatiques attractives entre les groupements hydrophiles des sucres et le cation, qui gouvernent le phénomène de déshydratation.

Par ailleurs, pour une valence en cation donnée, ces effets sont modulés par les interactions cation / eau. Plus précisément, lorsque l'énergie libre d'hydratation des cations augmente, les interactions cation / eau sont plus fortes, et la déshydratation des sucres diminue. Ainsi, les interactions triples sucre / cation / eau doivent être considérées pour une meilleure compréhension des propriétés d'hydratation des sucres en présence de divers cations.

II.3 Interactions sucre / anion

Il a été précédemment montré que, quel que soit l'électrolyte, les valeurs de $V^{\circ}_{,s}$ sont positives, en raison de la prédominance des interactions attractives sucre / ion, et que les anions n'ont aucune influence sur la séquence de variation de $V^{\circ}_{,s}$ en fonction de la nature des cations de l'électrolyte. Cependant, la Figure III-4 montre clairement que les valeurs de $V^{\circ}_{,s}$ dépendent de la nature de l'anion.

La variation du volume molaire partiel standard de transfert du saccharose en fonction de la molalité en cation, en présence de sulfate et de chlorure, est représentée sur la Figure III-9. Des résultats similaires sont obtenus pour le xylose et le glucose (résultats non présentés).

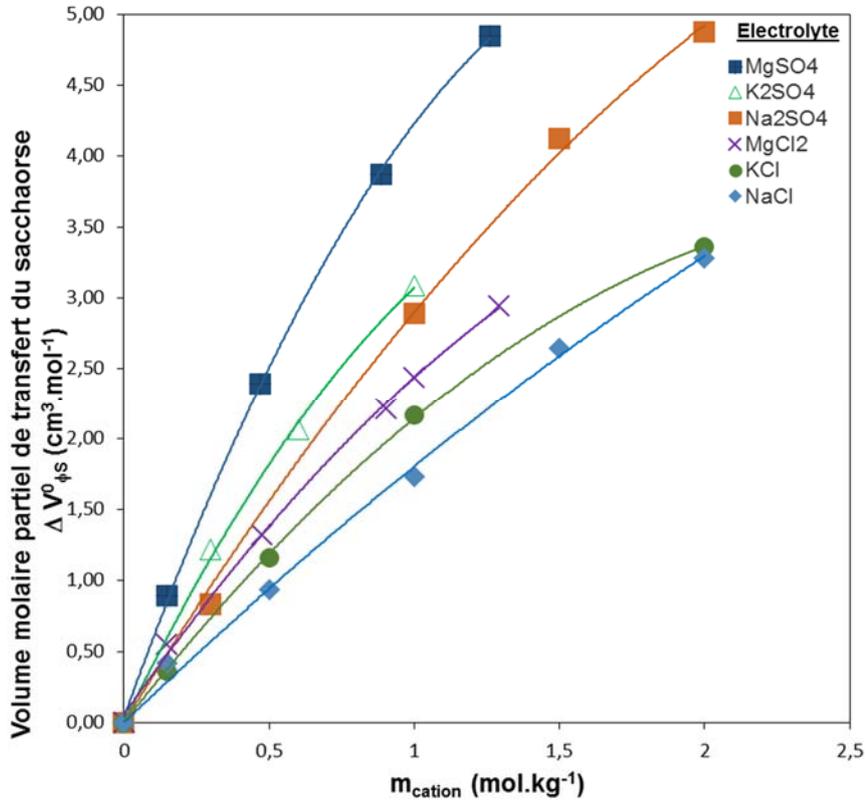


Figure III-9: Evolution du volume molaire partiel standard de transfert du saccharose, $V^{\circ}_{,s}$, en fonction de la molalité en cation m_{cation} : influence de l'anion de l'électrolyte.

Pour une molalité en cation donnée, les séquences suivantes sont observées:

$$\begin{aligned} \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (NaCl)} &< \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (Na}_2\text{SO}_4\text{)}, \\ \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (KCl)} &< \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (K}_2\text{SO}_4\text{)}, \\ \text{et } \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (MgCl}_2\text{)} &< \Delta V^0_{\phi,s} \text{ (MgSO}_4\text{)}. \end{aligned}$$

Pour une molalité en cation donnée et quel que soit le sucre, les valeurs de $V^{\circ}_{,s}$ sont plus élevées en présence de SO_4^{2-} qu'en présence de Cl^- , bien que la molalité des ions sulfates soit deux fois plus faible que celle des ions chlorures. Ainsi, nous pouvons déduire que les sucres sont plus déshydratés en présence de SO_4^{2-} , qu'en présence de Cl^- .

Ces résultats sont cohérents avec des travaux qui ont montré une augmentation plus prononcée de la solubilité des acides aminés en présence de $MgCl_2$ qu'en présence de $MgSO_4$, résultant d'une plus faible déshydratation [130].

Ainsi, comme pour les cations, nous pouvons conclure que la déshydratation plus importante des sucres en présence d'anions divalents (SO_4^{2-}), comparée aux anions monovalents (Cl^-), est due aux interactions électrostatiques attractives entre les groupements hydrophiles des sucres (H de OH) et l'anion, qui gouvernent le phénomène de déshydratation.

Comme précédemment effectuée pour l'étude de l'impact du cation sur l'hydratation du sucre, l'énergie libre d'hydratation des anions, qui caractérise la force des interactions anion / eau, est utilisée pour mieux comprendre l'influence de l'anion, pour une valence donnée.

Des travaux de Banipal et al. ont montré que les valeurs de volume molaire partiel standard de transfert des sucres étaient plus élevées en présence de $NaCl$ qu'en présence de $NaOOCCH_3$ [81]. Ainsi, afin d'évaluer le rôle des anions sur l'hydratation des sucres, les énergies libres d'hydratation des anions sont reportées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Energies libres d'hydratation des anions monovalents à 298,15K, $|G_{hyd}|$ (valeurs absolues).

Ion	$ G_{hyd} $ (kJ.mol ⁻¹)
Cl^-	340 [129]
CH_3COO^-	373 [131]

Les résultats montrent qu'en présence d'anions monovalents, les valeurs de $\Delta V_{\phi,S}^0$ augmentent (i.e. augmentation de la déshydratation des sucres) quand l'énergie d'hydratation de l'anion diminue ($|G_{hyd}|$ (Cl^-) < $|G_{hyd}|$ (CH_3COO^-)). Comme pour les cations, pour une valence en anion donnée, la déshydratation du sucre augmente lorsque l'énergie libre d'hydratation de l'anion diminue.

En conclusion, la déshydratation plus importante des sucres en présence d'anions divalents, par rapport aux anions monovalents, est due aux interactions électrostatiques attractives entre les groupements hydrophiles des sucres et l'anion, qui gouvernent le phénomène de déshydratation.

Par ailleurs, pour une valence en anion donnée, ces effets sont modulés par les interactions anion / eau. Plus précisément, lorsque l'énergie libre d'hydratation des anions augmente, la déshydratation des sucres diminue. Ainsi, les interactions triples sucre / anion / eau doivent être considérées pour une meilleure compréhension des propriétés d'hydratation des sucres en présence de divers anions.

II.4 Nombres d'hydratation

Les valeurs du volume molaire partiel standard des sucres sont à présent exploitées pour calculer le nombre d'hydratation des sucres, n_H . La détermination des nombres d'hydratation des sucres permet d'évaluer l'impact de l'électrolyte sur la déshydratation des sucres.

Comme présenté dans le chapitre II, le nombre d'hydratation, est directement déterminé à partir du volume molaire partiel standard du sucre. Le volume molaire partiel standard est le résultat de deux contributions [109] :

$$V_{\Phi,S}^0 = V_{int} + V_{elec} \quad (\text{II-4})$$

Avec V_{int} désignant le volume molaire intrinsèque du sucre et V_{elec} , la baisse de volume provoquée par l'eau électrostrictée.

Le volume molaire intrinsèque, V_{int} , est estimé à l'aide de la relation suivante [64,112] :

$$V_{int} = \left(\frac{0,7}{0,634} \right) \cdot \frac{M}{d_{cryst}} \quad (\text{II-5})$$

La relation entre le volume d'électrostriction V_{elec} et le nombre d'hydratation d'une espèce neutre, n_H , a été rapportée par Millero et al. [112] et s'exprime selon la relation suivante :

$$n_H = \frac{V_{elec}}{(V_e^0 - V_b^0)} \quad (\text{II-6})$$

Où V_e^0 est le volume molaire de l'eau électrostrictée ; V_b^0 est le volume molaire de l'eau libre (« bulk water »). La valeur de $(V_e^0 - V_b^0)$ est de $-3,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à $298,15 \text{ K}$ [64].

Les valeurs des nombres d'hydratation, n_H , des sucres dans l'eau sont indiquées dans le Tableau III-6. Le nombre de groupements hydroxyles de chaque sucre, n_{OH} , ainsi que la valeur du nombre d'hydratation ramenée au nombre de groupements hydroxyles (n_H/n_{OH}) sont également indiquées.

Tableau III-6 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, n_H , à $298,15\text{K}$. n_{OH} : nombre de groupements hydroxyles de chaque sucre, n_H/n_{OH} : rapport du nombre d'hydratation et du nombre de groupements hydroxyles de chaque sucre.

	n_H	n_{OH}	n_H/n_{OH}
Xylose	<u>3,88</u>	4	0,97
Glucose	<u>4,71</u>	5	0,94
Sucrose	<u>7,93</u>	8	0,99

A dilution infinie en sucre, les nombres d'hydratation sont de 3,9 pour le xylose, 4,7 pour le glucose et 7,9 pour le saccharose. Ces nombres d'hydratation, ramenés au nombre de groupements OH de chaque sucre, n_H/n_{OH} sont pour chacun des sucres proches de un. Ainsi, les valeurs des nombres d'hydratation correspondent aux nombres de groupements hydroxyles des sucres.

Les nombres d'hydratation des sucres, obtenus à partir de différentes méthodes, sont regroupés dans le Tableau III-7. Pour comparaison, les valeurs obtenues dans la présente étude sont également indiquées.

Tableau III-7 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, à 298,15K [132]. Rapport n_H/n_{OH} indiqué entre parenthèses.

Xylose	Glucose	Saccharose	Références	Méthodes utilisées
1,33 (0,33)	1,93 (0,48)	3,13 (0,39)	Gaida et al. [37]	Modélisation thermodynamique
		11,7	Ekdawi-Sever et al. [38]	Simulation moléculaire
		7,8-27,5 6,8	Engelsen et al. [39]	Simulation moléculaire
6,8 (1,7)	8,4 (1,68)	13,9 (1,73)	Galema et al. [40]	Mesures acoustiques et ultrasonores
	3,26	6,14	Hutteau et al. [41]	Mesure de viscosité
	3,01	6,14	Mathlouthi et al. [42]	Mesure de viscosité
		11,2 13,8 14,1	Branca et al., [43]	Mesure de viscosité Mesures acoustiques et ultrasonores
	2,8	5	Zavitsas [28]	Point de gel
3,8	4,7		[20]- Valeurs calculées à partir des valeurs expérimentales	Méthode densitométrique
<u>3,9</u> <u>(0,97)</u>	<u>4,7</u> <u>(0,94)</u>	<u>7,9</u> <u>(0,99)</u>	<u>Présente étude</u>	<u>Méthode</u> <u>densitométrique</u>

Les nombres d'hydratation dépendent de la méthode de détermination utilisée. Pour une méthode donnée, les résultats montrent que le nombre d'hydratation des sucres, rapporté au nombre de groupements hydroxyles, est pratiquement constant (*cf.* Tableau III-7, valeurs entre parenthèses). Ce rapport ne dépend pas du sucre. Les nombres d'hydratation obtenus au cours de la présente étude, à partir des propriétés volumiques, sont cohérents avec les valeurs obtenues à partir d'autres méthodes.

Les valeurs des nombres d'hydratation des sucres en présence de différents électrolytes à diverses molalités sont indiquées dans les Tableaux III-8 à III-10.

Tableau III-8 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, n_H , en fonction de la molalité en électrolyte, m_E , à 298,15K. Electrolyte contenant des cations monovalents et Cl.

	m_E	Xylose	Glucose	Saccharose
Eau	0,0000	3,88	4,72	7,93
LiCl	0,1500	3,85	4,64	7,83
	0,5000	3,8	4,57	7,75
	1,0000	3,72	4,44	7,57
	2,0000	3,5	4,25	7,23
NaCl	0,1500	3,84	4,64	7,81
	0,5000	3,71	4,48	7,65
	1,0000	3,57	4,36	7,41
	1,5000	3,44	4,12	7,13
	2,0000	3,32	4,00	6,94
KCl	0,1500	3,84	4,65	7,82
	0,5000	3,71	4,48	7,58
	1,0000	3,56	4,26	7,27
	2,0000		3,98	6,91

Tableau III-9 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, n_H , en fonction de la molalité en électrolyte, m_E , à 298,15K. Electrolyte contenant des cations divalents et Cl.

	m_E	Xylose	Glucose	Saccharose
MgCl₂	0,1500	3,81	4,59	7,76
	0,4744	3,69	4,42	7,53
	0,9024	3,54	4,23	7,26
	1,2907	3,42	3,99	7,04
CaCl₂	0,1492	3,77	4,55	7,80
	0,4911	3,62	4,34	7,42
	0,9652	3,37	4,06	7,09
	1,4231	3,23	3,76	6,87

Tableau III-10 : Nombres d'hydratation des sucres à dilution infinie, n_H , en fonction de la molalité en électrolyte, m_E , à 298,15K. Electrolyte contenant SO_4^{2-} .

	m_E	Xylose	Glucose	Saccharose
Na₂SO₄	0,1500	3,69	4,45	7,68
	0,5000	3,45	4,08	7,06
	0,7500	3,24	3,82	6,68
	1,0000	3,08	3,64	6,45
K₂SO₄	0,1500		4,49	7,56
	0,3000		4,27	7,31
	0,5000	3,33	4,02	7
MgSO₄	0,1472	3,78	4,56	7,66
	0,4703	3,52	4,22	7,21
	0,8880	3,25	3,9	6,76
	1,2614		3,66	6,46

Comme attendu, les résultats de nombres d'hydratation, n_H , indiqués dans les Tableaux III-8 à III-10 montrent que les valeurs de n_H de tous les sucres diminuent en présence d'électrolyte. Ceci est en accord avec les variations des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres où il a été montré que l'électrolyte a pour effet de déshydrater les sucres.

Par ailleurs, les résultats montrent que la valeur du nombre d'hydratation des sucres diminue quand la molalité en électrolyte augmente et que cette diminution dépend de l'électrolyte. Ces résultats sont également cohérents avec les remarques concernant la variation des volumes molaires partiels standards de transfert des sucres.

Des variations caractéristiques du nombre d'hydratation du glucose en fonction de la molalité en NaCl sont représentées sur la Figure III-10. Des valeurs de nombres d'hydratation, calculés à partir de valeurs expérimentales issues d'une autre étude, sont également reportées pour comparaison [20]. Ces résultats concordent avec les résultats de la présente étude.

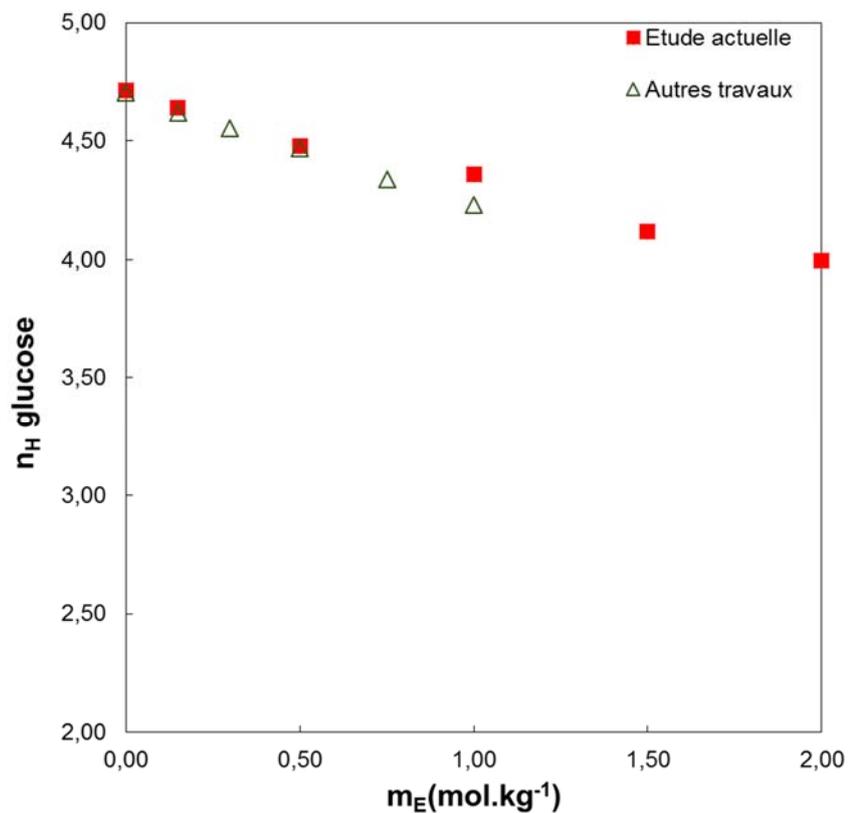


Figure III-10 : Evolution du nombre du nombre d'hydratation du glucose en fonction de la molalité en NaCl, m_E à 298,15K. Résultats de la présente étude : symboles pleins. Valeurs calculées à partir de résultats d'autres études: symboles vides [20].

L'impact de l'électrolyte et des propriétés des ions sur l'hydratation des sucres a déjà été étudié dans les parties précédentes. L'évolution du nombre d'hydratation des sucres respecte exactement les mêmes tendances que celles observées pour le volume molaire partiel standard de transfert des sucres.

Conclusion

L'impact des propriétés des ions sur l'hydratation des sucres a été étudié dans ce chapitre. Pour cela, la détermination des propriétés volumiques des sucres a été réalisée sur un nombre important de systèmes contenant des sucres de tailles variables (xylose, glucose, saccharose) et différents électrolytes (LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄) afin d'améliorer la compréhension de l'impact de la nature des ions. Les résultats ont permis de montrer qu'il existe un lien entre les propriétés des ions (valence, taille, charge, hydratation) et la déshydratation des sucres, gouvernée par les interactions sucre/électrolyte.

Les masses volumiques de solutions de sucre dans l'eau et dans des électrolytes ont été mesurées à 298,15 K. A partir de ces mesures, les volumes molaires apparents des sucres ont été calculés puis utilisés pour déterminer le volume molaire partiel standard des sucres. Le volume molaire partiel standard de transfert des sucres a ensuite été exploité pour obtenir des informations sur l'hydratation des sucres, fixée par les interactions sucre / électrolyte.

Il a été montré que les valeurs de volume molaire partiel standard de transfert des sucres sont positives et augmentent avec la concentration d'électrolyte, ce qui caractérise la déshydratation des sucres. La déshydratation des sucres en présence d'électrolyte a été attribuée aux interactions attractives sucre / ions.

Que ce soit pour les cations ou les anions, il a été montré que la déshydratation plus importante des sucres en présence d'ions divalents comparée aux ions monovalents, est due aux interactions électrostatiques attractives entre les groupements hydrophiles des sucres et les ions, qui gouvernent le phénomène de déshydratation.

Il a été montré que la nature de l'anion n'a pas d'impact sur la séquence de déshydratation des sucres en fonction de la nature du cation.

Par ailleurs, pour une valence en ion donnée, ces effets sont modulés par les interactions ion / eau. Plus précisément, il a été montré que la déshydratation des sucres augmente lorsque l'énergie libre d'hydratation des ions diminue, i.e. des interactions ion / eau plus faibles. Ainsi, les interactions triples sucre / ions / eau doivent être considérées pour une meilleure compréhension des propriétés d'hydratation des sucres en présence de divers ions.

Enfin, les nombres d'hydratation des sucres, qui permettent de quantifier l'impact de chaque électrolyte sur la déshydratation du sucre, ont été calculés à partir des volumes molaires partiels standards de transfert, pour différentes molalités en électrolyte.

CHAPITRE IV :
Etude des propriétés des ions à l'échelle
microscopique : approche par
mécanique quantique

Chapitre IV : Etude des propriétés des ions à l'échelle microscopique : approche par mécanique quantique

L'influence de l'électrolyte sur l'hydratation du sucre, résulte d'interactions à l'échelle moléculaire entre le sucre, les ions et l'eau. Ainsi, la mécanique quantique qui permet de décrire le comportement des particules à l'échelle atomique, est utilisée dans cette étude afin de caractériser les interactions sucre / ion / eau.

Dans ce chapitre, il s'agit de caractériser plus particulièrement les interactions ion / eau. Dans une première partie, il est proposé d'étudier les propriétés des ions pris individuellement dans l'eau pure, sans contre-ion.

Le comportement individuel d'un ion n'est pas nécessairement identique en présence de son contre-ion, au sein de l'électrolyte. La plupart des études théoriques se sont focalisées sur la caractérisation des ions hydratés en solution aqueuse, sans leur contre-ion. Peu d'études théoriques se sont intéressées aux propriétés des ions en présence de leur contre-ion. Or, les phénomènes d'interaction entre les cations et les anions d'un électrolyte peuvent provoquer des modifications des propriétés des ions hydratés du fait d'une modification des interactions entre les espèces en solution. Ainsi, dans un second temps, l'évaluation des propriétés des ions est donc réalisée en présence de leur contre-ion (en solution électrolytique pure).

I. Hydratation des ions seuls

I.1 Méthodologie

Les calculs des propriétés d'hydratation des ions sont réalisés en utilisant la mécanique quantique, à l'aide du programme Gaussian 03. La méthode employée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3PW91 [123]. Cette fonctionnelle permet de représenter correctement les systèmes où de multiples liaisons hydrogènes existent [125]. Les orbitales atomiques des atomes sont décrites avec la base de fonctionnelle Gaussienne 6-31G**. Les résultats énergétiques sont donnés à 298,15K.

Une procédure itérative est mise en œuvre afin de déterminer les propriétés d'hydratation des ions. Plus précisément, les i molécules d'eau sont ajoutées une à une autour de l'ion. Chaque nouvelle molécule d'eau est ajoutée à la dernière structure optimisée, jusqu'à ce que la première couche d'hydratation de chaque espèce soit complète (Figure IV-1). A chaque nouvelle insertion de molécule d'eau, les calculs d'optimisation autorisent la relaxation complète de la structure du réseau d'eau autour des espèces, permettant aux molécules d'eau de retrouver un nouvel arrangement correspondant au minimum énergétique de la structure.

La caractérisation des propriétés d'hydratation des ions consiste à :

- déterminer le nombre de coordinations de l'ion,
- évaluer l'énergie d'hydratation de l'ion,
- caractériser la structure d'hydratation des molécules d'eau coordonnées à l'ion.

Le nombre de coordinations représente le nombre de molécules d'eau en interaction directe avec l'ion. Une molécule est considérée en interaction directe avec l'autre, si les deux atomes sont à une distance inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes [126,127].

Pour déterminer l'énergie d'hydratation de chaque ion, il est considéré que l'énergie totale du système, H_{Tot} , provient de l'énergie de l'ion, H_X , de l'énergie du réseau d'eau, H_W et de l'énergie d'interaction entre l'ion et le réseau d'eau $H_{X/W}$, soit :

$$H_{Tot} = H_X + H_W + H_{X/W} \quad (IV-1)$$

Ainsi, l'énergie d'hydratation, équivalente à l'énergie d'interaction entre l'ion et le réseau d'eau, $H_{X/W}$, est calculée selon la relation suivante :

$$H_{X/W} = H_{Tot} - H_X - H_W \quad (IV-2)$$

L'énergie de l'ion, sans molécule d'eau, H_X , est directement calculée à l'aide du logiciel Gaussian 03.

L'énergie du cluster d'eau, H_W , correspond à l'énergie du réseau d'eau du système optimisé, contenant i molécules d'eau. Cette énergie est calculée à chaque itération en retirant l'ion du système et en gelant la structure du cluster d'eau (structure figée).

Pour vérifier que la première couche d'hydratation de l'ion est complète, il est nécessaire de se fixer des conditions. Pour cela, les trois conditions suivantes doivent être vérifiées :

- la dérivée de l'énergie d'hydratation de l'ion par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive,
- l'évolution de l'énergie d'hydratation de l'ion en fonction du nombre de molécules d'eau ajoutées, N_W , atteint un plateau,
- le nombre de coordinations de l'ion est constant.

Lorsque ces trois conditions sont vérifiées, les propriétés d'hydratation des ions sont caractérisées par : *(i)* le nombre de coordinations, CN , *(ii)* la distance entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées, d , *(iii)* l'énergie d'hydratation de l'ion calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau, $H_{X/W_{moy}}$, et *(iv)* l'énergie d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées, calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau, $H_{X/W_{CN}}$.

$H_{X/W_{CN}}$ permet d'évaluer la part de l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées par rapport à l'énergie de la première couche. Cette énergie est calculée pour chaque molécule d'eau ajoutée suivant la même méthodologie que celle proposée pour déterminer l'énergie d'hydratation de l'ion, $H_{X/W}$. Les molécules d'eau qui ne sont pas directement coordonnées à l'ion sont retirées, la structure du système (ion + molécules d'eau coordonnées) est gelée, puis l'énergie totale de ce système, $H_{Tot_{CN}}$, est calculée. L'énergie d'hydratation de l'ion, correspondante aux molécules d'eau coordonnées à l'ion, $H_{X/W_{CN}}$, est alors calculée à partir de l'équation (IV-3).

$$H_{X/W_{CN}} = H_{Tot_{CN}} - H_X - H_{W_{CN}} \quad (IV-3)$$

Comme expliqué précédemment, l'énergie du cluster d'eau coordonné, $H_{W_{CN}}$, est déterminée en retirant l'ion du système (ion + molécules d'eau coordonnées), et en gelant la structure des molécules d'eau coordonnées.

La Figure IV-1 permet d'illustrer la démarche permettant de calculer l'ensemble des énergies d'interaction.

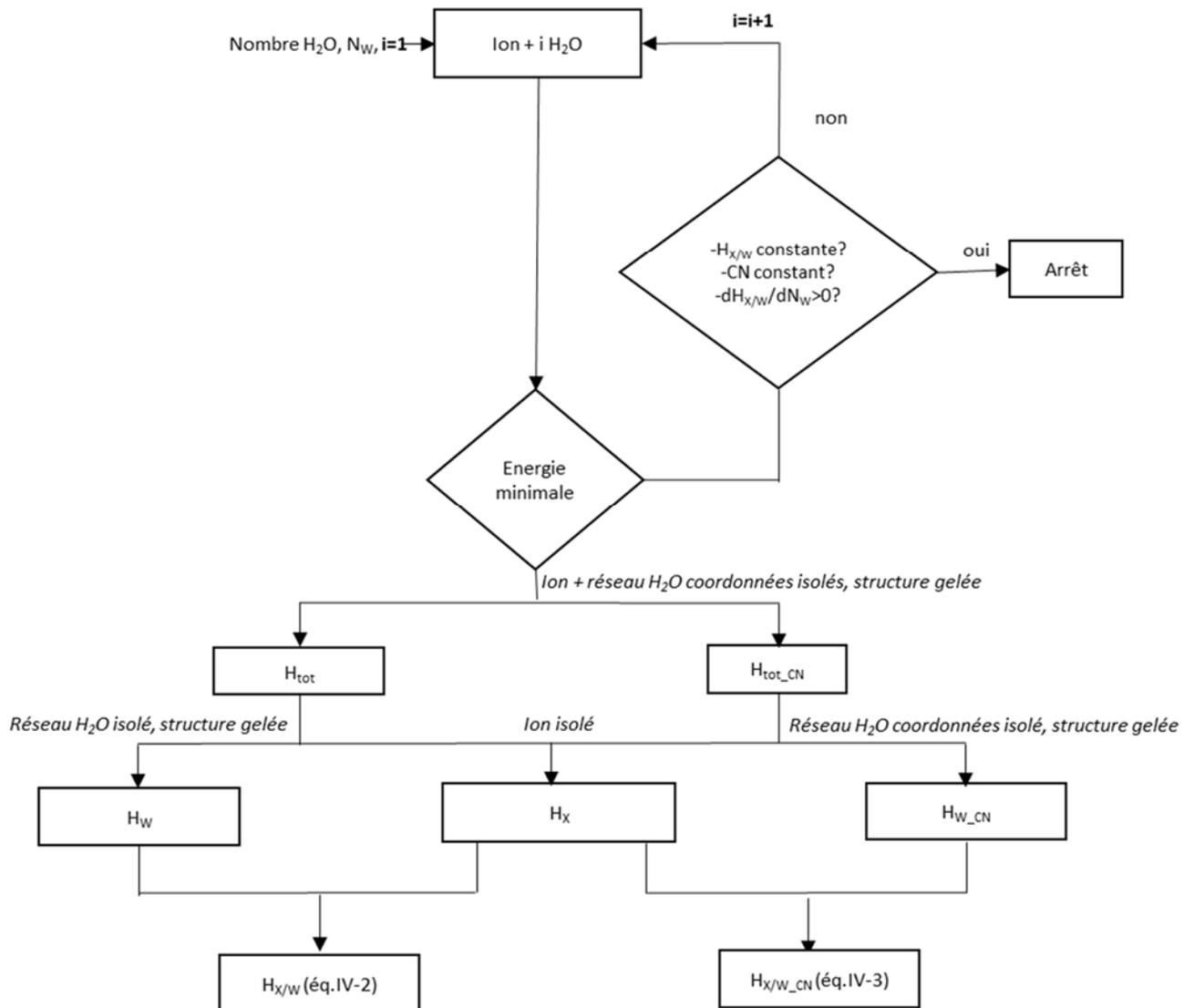


Figure IV-1 : Procédure itérative permettant de calculer les énergies d'interaction dans les systèmes cation/eau.

I.2 Propriétés d'hydratation

Afin de déterminer les propriétés d'hydratation des ions dans l'eau, une analyse sur les principales caractéristiques structurales et énergétiques est réalisée. L'incrémentation des molécules d'eau autour des ions est réalisée sur cinq cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) et deux anions (Cl^- , SO_4^{2-}).

I.2.1 Illustration de la démarche : Cas de Li^+

L'exemple détaillé de Li^+ permet d'illustrer la démarche. Dans le Tableau IV-1 sont reportées les valeurs du nombre de coordinations du lithium, CN , de l'énergie d'hydratation de l'ion, $H_{C+/W}$, et de sa dérivée $dH_{C+/W}/dN_W$, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, N_W , ainsi que les valeurs de la distance moyenne entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées, $d_{C+/W}$.

Tableau IV-1 : Propriétés d'hydratation de Li^+ , obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $H_{C+/W}$: énergie d'hydratation du cation
- $dH_{C+/W}/dN_W$: dérivée de l'énergie d'hydratation du cation par rapport à N_W
- $d_{C+/W}$: distance moyenne entre le cation et les molécules d'eau coordonnées au cation.

N_W	CN	$H_{C+/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{C+/W}/dN_W$ (kJ.mol ⁻¹ .N _W ⁻¹)	$d_{C+/W}$ (Å)
0	0	0	0	
1	1	-165	-165	
2	2	-302	-137	
3	3	-432	-130	
4	4	-525	-93	
5	5	-536	-10	
6	4	-611	-75	1,99
7	4	-578	32	2,00
8	4	-568	10	2,02
9	4	-637	-69	2,00
10	4	-635	-34	2,00
11	4	-614	21	2,00
12	4	-629	-15	2,01
13	4	-671	-42	2,01
14	5	-653	18	2,19
15	4	-693	-40	2,00
16	5	-727	-33	2,11

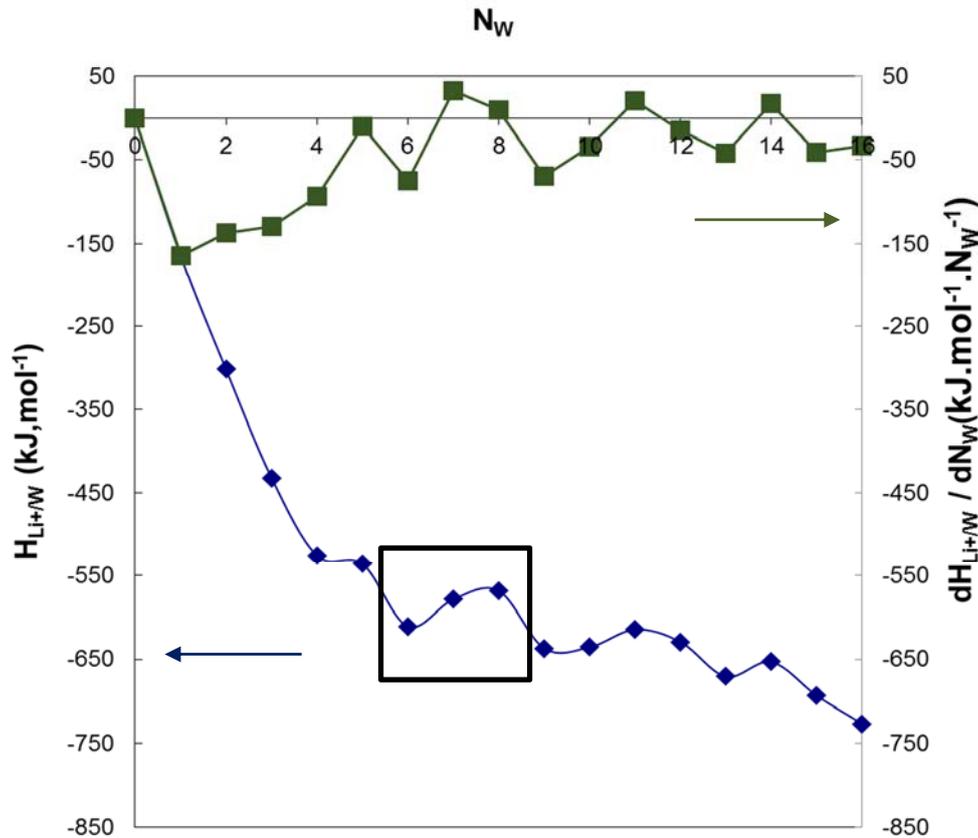


Figure IV-2 : Evolution de l'énergie d'hydratation de Li^+ , $H_{Li+/W}$ et de sa dérivée, $dH_{Li+/W}/dN_W$, en fonction du nombre de molécules d'eau N_W , à 298,15 K.

L'évolution de l'énergie d'hydratation de Li^+ et de sa dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau, à 298,15K, sont représentées sur la Figure IV-2.

Lorsque les 4 premières molécules d'eau sont ajoutées dans le système, la variation de l'énergie d'hydratation est très importante (de l'ordre de $150 \text{ kJ.mol}^{-1}.N_W^{-1}$), ce qui montre l'importance des 4 premières molécules d'eau, nécessaires à la stabilisation de l'espèce. Ces variations sont plus faibles dès les 5^{ème} et 6^{ème} molécules d'eau, de l'ordre de $50 \text{ kJ.mol}^{-1}.N_W^{-1}$, montrant que ces molécules contribuent moins à la stabilisation de l'espèce que les premières molécules d'eau ajoutées.

A la 7^{ème} molécule d'eau, la dérivée de $H_{Li+/W}$ devient positive, ce qui signifie que la 7^{ème} molécule d'eau n'a pas d'impact sur l'énergie d'hydratation de l'ion. Ensuite, l'énergie d'hydratation de l'ion continue à décroître, plus lentement, montrant que les molécules d'eau ajoutées ont peu d'impact sur l'énergie d'hydratation de l'ion mais plutôt sur la stabilité du réseau d'eau. Chaque nouvelle molécule d'eau ajoutée sert à construire le réseau d'eau, en créant de nouvelles liaisons hydrogènes avec la première couche d'hydratation de l'espèce. Ces molécules d'eau ont moins d'effet sur l'énergie d'hydratation globale de l'espèce.

Ainsi, lorsque le plateau est atteint (entre 6 et 8 molécules d'eau), la variation de l'énergie d'hydratation est plus faible, ce qui est cohérent avec le fait que la première couche d'hydratation soit complète.

Pour vérifier que la première couche d'hydratation de l'espèce est effectivement complète, il reste à s'assurer de la stabilité du nombre de coordinations de Li^+ .

Les résultats indiqués dans le Tableau IV-1 montrent qu'à partir de 6 molécules d'eau, le lithium possède un nombre de coordinations stable, situé entre 4 et 5, avec une configuration majoritairement de 4 molécules d'eau.

Ainsi, pour un nombre de molécules d'eau compris entre 6 et 8, l'ensemble des conditions sont respectées, ce qui permet de considérer que la première couche d'hydratation de l'espèce Li^+ est complète.

Les valeurs du nombre de coordinations, CN , de Li^+ sont en accord avec les valeurs de la littérature, où des calculs de simulation ont montré que le Li^+ possédait dans 80% des cas, 4 interactions avec les molécules d'eau et, dans 20% des cas, 5 [134,135].

La valeur moyenne de l'énergie d'hydratation du lithium, pour un nombre de molécules d'eau compris en 6 et 8, est de -590 kJ.mol^{-1} .

Afin d'évaluer la part de l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées par rapport à l'énergie d'hydratation de la première couche, H_{W/W_CN} , est calculée. La valeur de l'énergie d'hydratation des molécules d'eau en interaction directe avec l'ion, H_{W/W_CN} , est de -520 kJ.mol^{-1} , ce qui représente 88% de l'énergie d'hydratation de la première couche. L'ion lithium est donc essentiellement en interaction avec les molécules d'eau qui lui sont directement coordonnées.

Lorsque la stabilité des propriétés énergétiques de l'ion est atteinte, l'étude structurale des molécules d'eau coordonnées à l'ion peut être effectuée.

Ainsi, l'ion Li^+ est majoritairement lié à 4 molécules d'eau, situées à une distance comprise entre 1,99 et 2,11 Å de l'ion. La géométrie de Li^+ , hydraté par ces 4 molécules d'eau, est tétraédrique, comme présentée sur la Figure IV-3. Des formes géométriques similaires pour Li^+ sont reportées dans des travaux de simulation dans la littérature [134].

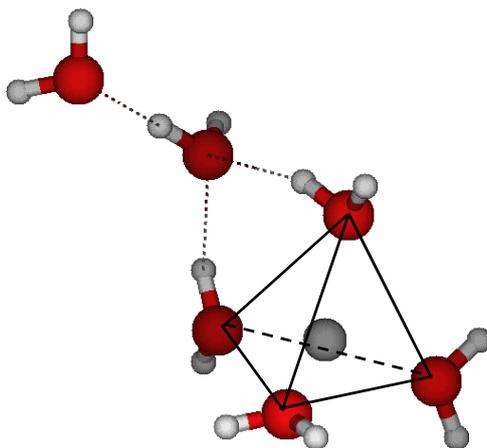


Figure IV-3 : Structure optimisée du lithium hydraté (en gris): $Li^+(H_2O)_4$, $N_W=6$:
Structure tétraédrique de l'eau coordonnée.

Lorsque 5 molécules d'eau coordonnent l'ion lithium, par exemple en présence de 14 molécules d'eau, la géométrie moléculaire du cluster d'eau devient pyramidale à base carrée (Figure IV-4).

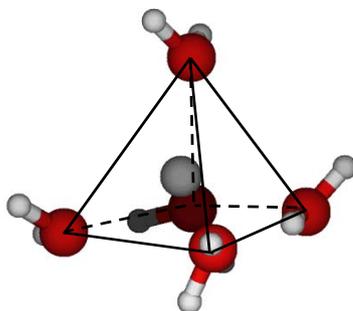


Figure IV-4: Structure optimisée de l'ion lithium hydraté (en gris) : $Li^+(H_2O)_5$, $N_W=14$:
Structure pyramidale à base carrée de l'eau coordonnée.

I.2.2 Cas des autres ions

Les paramètres permettant de caractériser l'hydratation des autres cations et des anions sont reportés dans les Tableaux de l'Annexe A3. L'évolution des énergies d'hydratation des cations et des anions et de leur dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau, sont représentées sur les Figures IV-5-a à f.

Les propriétés d'hydratation des espèces sont déterminées en suivant la même démarche que celle détaillée pour Li^+ ; pour les cations, ces propriétés sont calculées en respectant les critères détaillés dans la méthodologie. Par exemple, pour Na^+ , un premier plateau à environ -400 kJ.mol^{-1} , (entre 5 et 10 molécules d'eau), permet de calculer les propriétés d'hydratation de Na^+ (Figure IV-5-a). Entre 5 et 10 molécules d'eau, les 3 critères qui permettent de considérer la première couche d'hydratation du cation comme complète sont vérifiés. Le second plateau énergétique, à environ -500 kJ.mol^{-1} correspond à la formation de la seconde couche d'hydratation de l'ion. Cette deuxième couche d'hydratation est beaucoup moins liée à l'ion que la première couche, et stabilise beaucoup moins l'ion que la première couche. La seconde couche n'apporte en effet une énergie que de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} , ce qui est faible comparée aux 400 kJ.mol^{-1} apportés par la première couche d'hydratation.

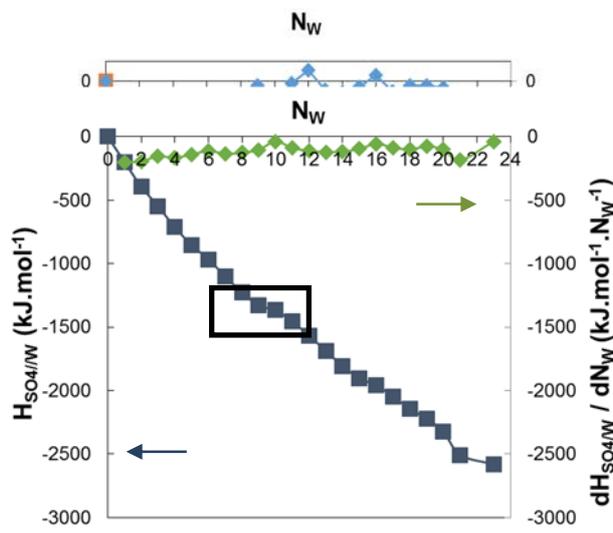
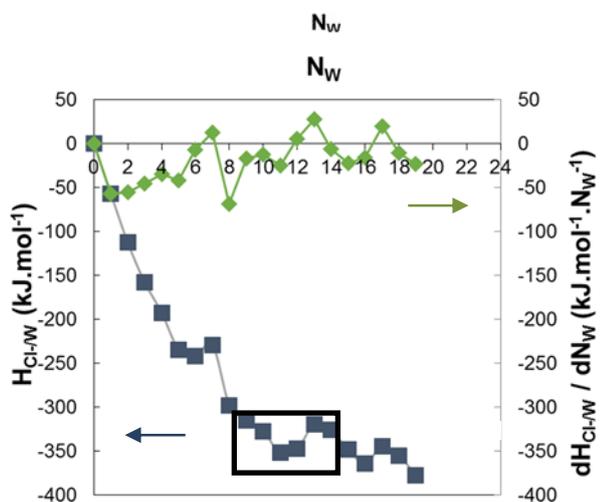
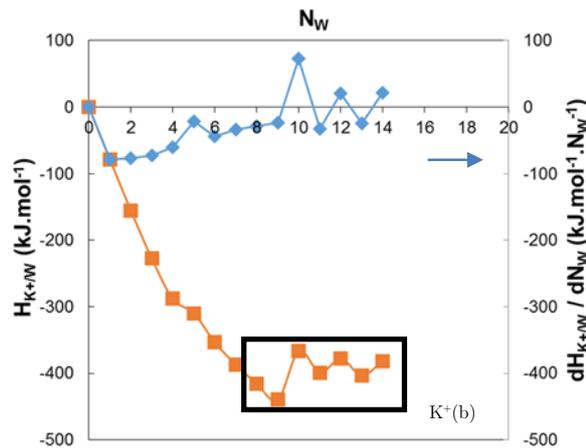
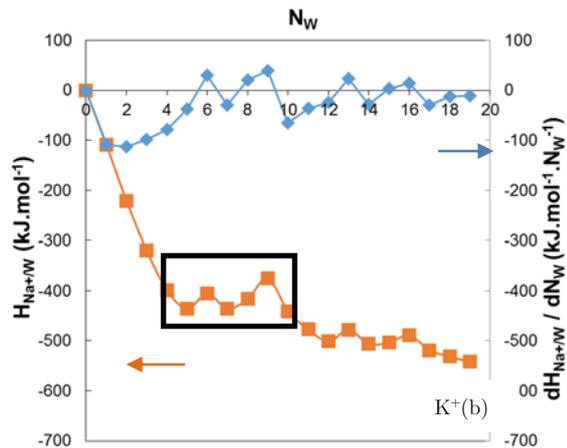
L'étude de l'hydratation des anions est plus compliquée et présente certaines particularités.

Par exemple, pour Cl^- , à la 6^{ème} molécule d'eau ajoutée, la dérivée de son énergie d'hydratation par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive (Figure IV-5-e), le CN de l'espèce est stable (CN~6) et enfin, l'énergie d'hydratation de Cl^- est stable, à environ -250 kJ.mol^{-1} . Les trois conditions, permettant de considérer que la première couche d'hydratation de Cl^- est complète, sont donc vérifiées. Cependant dès l'ajout de la 8^{ème} molécule d'eau, la valeur de l'énergie d'hydratation rediminue très rapidement pour atteindre une valeur beaucoup plus stable de -350 kJ.mol^{-1} , où un plateau beaucoup plus net se forme. C'est cette dernière valeur d'énergie d'hydratation, de -350 kJ.mol^{-1} , qui est conservée.

Le cas de SO_4^{2-} est difficile à traiter puisque l'étude de l'évolution de l'énergie d'hydratation de cet anion ne permet pas d'identifier un plateau énergétique (Figure IV-5-f). Toutefois, lorsque 10 molécules d'eau sont présentes, la valeur de la dérivée, $dH_{A/W}/dN_W$, devient plus faible (Figure IV-5-f) et la valeur de CN se stabilise (entre 8 et 9 molécules d'eau). Ainsi, deux conditions, sur les trois nécessaires pour considérer que la première couche d'hydratation de SO_4^{2-} est stable, sont réunies. Même si toutes les conditions ne sont pas remplies, une valeur d'énergie d'hydratation de $-1330 \text{ kJ.mol}^{-1}$, obtenue pour 9-10 molécules d'eau est conservée, correspondant à un nombre de coordinations de 8-9 molécules d'eau.

→

Na⁺(a)



Cl⁻(e)

SO₄²⁻(f)

Figure IV-5 : Evolution de l'énergie d'hydratation des ions $H_{X/W}$ et de leur dérivée, $dH_{X/W}/dN_W$, par rapport au nombre de molécules d'eau, N_W , à 298,15 K. Na⁺(a), K⁺(b), Mg²⁺(c), Ca²⁺(d), Cl⁻(e), SO₄²⁻(f).

L'ion Na^+ est coordonné avec 5 ou 6 molécules d'eau (majoritairement 5). Pour un CN de 5, la structure du réseau d'eau qui entoure l'ion est de type bipyramidal trigonal (Figure IV-6).

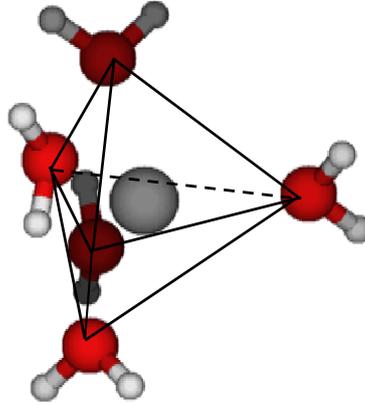


Figure IV-6 : Structure optimisée de l'ion sodium hydraté (en gris) : $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$, $N_W=5$. Structure bipyramidale trigonale de l'eau coordonnée.

Pour un CN de 6, la structure du réseau d'eau autour de Na^+ est de type octaédrique (Figure IV-7). D'autres études réalisées par simulation confirment ce même arrangement des molécules d'eau [100].

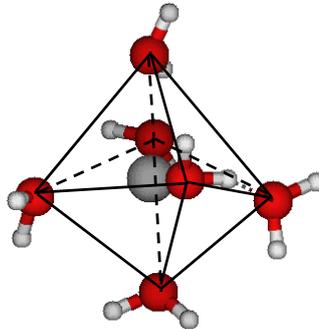


Figure IV-7 : Structure optimisée de l'ion sodium hydraté (en gris): $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $N_W=13$. Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

L'ion K^+ possède 6 molécules d'eau directement coordonnées, de structure octaédrique (Figure IV-8).

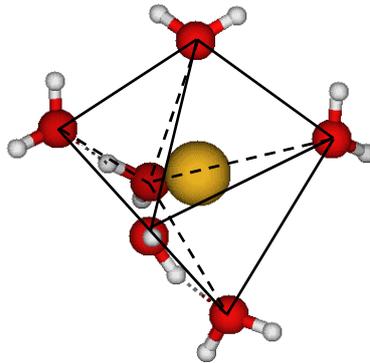


Figure IV-8 : Structure optimisée de l'ion potassium hydraté (en jaune) : $K^+(H_2O)_6$, $N_w=9$.
Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

Pour Mg^{2+} , un CN d'une valeur de 6 est obtenu ; l'eau coordonnée à Mg^{2+} possède une structure octaédrique (Figure IV-9).

Mg^{2+} est un des ions qui a été le plus étudié, notamment par diffraction aux rayons X et par dynamique moléculaire [136,137]. Les résultats des différentes méthodes ont, de même qu'au cours de cette étude, montré que l'eau autour de Mg^{2+} possède une structure octaédrique, avec un nombre de coordinations de 6.

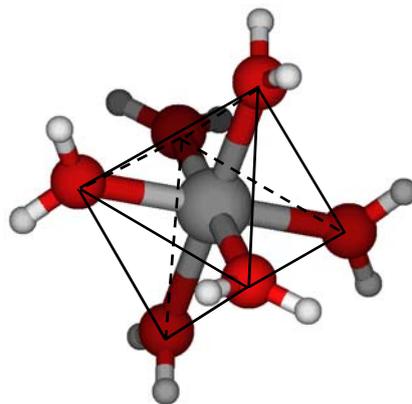


Figure IV-9 : Structure optimisée de l'ion magnésium hydraté (en gris) : $Mg^{2+}(H_2O)_6$, $N_w=15$.
Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

Remarque : Sur la Figure IV-9, il peut être remarqué que des liaisons entre Mg^{2+} et les molécules d'eau apparaissent. Ces liaisons sont automatiquement générées par le logiciel de visualisation des molécules. Elles montrent la proximité entre l'ion et les molécules d'eau mais ne signifient pas que des liaisons covalentes existent.

Concernant l'ion Ca^{2+} , un nombre de coordinations de 7 et majoritairement de 8 molécules d'eau est obtenu. Lorsque Ca^{2+} est coordonné par 7 molécules d'eau, l'analyse structurale ne permet pas d'identifier clairement la structure de l'eau coordonnée. A l'inverse, pour un CN de 8, le cluster d'eau autour de l'ion calcium a une structure de type carré antiprismatique (Figure IV-10). Cette même géométrie est retrouvée dans l'étude de Person et al. [138].

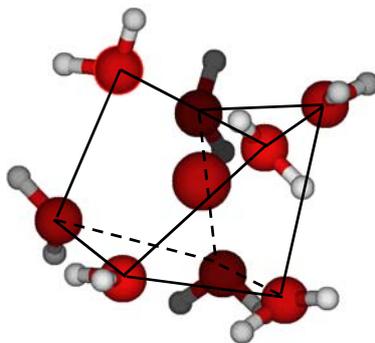


Figure IV-10: Structure optimisée de l'ion calcium hydraté (en rouge au centre): $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_8$, $N_W=11$.

Structure carrée antiprismatique de l'eau coordonnée.

Le nombre de coordinations de Cl^- est situé entre 4 et 6, avec un nombre de coordinations majoritairement de 5. Cette valeur est assez proche du CN de 6,25 reporté dans la littérature dans des travaux de simulation [135].

La Figure IV-11 montre que l'hydratation de Cl^- est très asymétrique, ce qui concorde avec les observations d'Ohtaki et al. [136]. L'énergie d'hydratation de Cl^- est faible (*cf.* Annexe Tableau A3-5, de l'ordre de $-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui conduit à une compétition sur l'orientation de la liaison hydrogène, qui a tendance à se diriger vers l'ion chlorure et/ou vers le réseau d'eau. La conséquence de cette compétition est que la structure du réseau d'eau autour de l'ion est asymétrique. Ces observations peuvent également être retrouvées dans les articles de Tongraar et al. [139,140], qui indiquent que les molécules d'eau dans la première couche d'hydratation de l'ion chlorure sont orientées sous l'influence de l'ion mais également sous l'influence des forces exercées par les molécules d'eau appartenant à la première couche d'hydratation ou à la solution. Ainsi, une compétition apparaît entre l'hydratation de l'ion et les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau voisines.

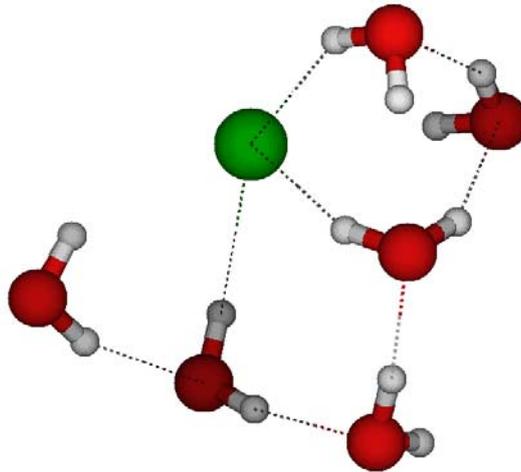


Figure IV-11 : Structure optimisée de l'ion chlorure hydraté (en vert): $Cl(H_2O)_5$, $N_W=6$.

Concernant l'ion SO_4^{2-} , un nombre de coordinations entre 9 et 11 est obtenu, avec une majorité de 9, pour un nombre de molécules d'eau dans le système inférieur à 15. Lorsque la quantité d'eau dans le système est plus importante, le nombre de coordinations augmente à 11. Le réseau d'eau en première sphère de l'ion est modifié par la présence d'un plus grand nombre de molécules d'eau. Des expériences de diffraction aux rayons X ont montré que le nombre de molécules d'eau autour de l'ion SO_4^{2-} peut être estimé entre 7 et 12, ce qui concorde avec les résultats de la présente étude [136]. Le réseau d'eau autour de SO_4^{2-} est très structuré, avec 2 à 3 liaisons hydrogènes par atome d'oxygène appartenant à l'ion (Figure IV-12).

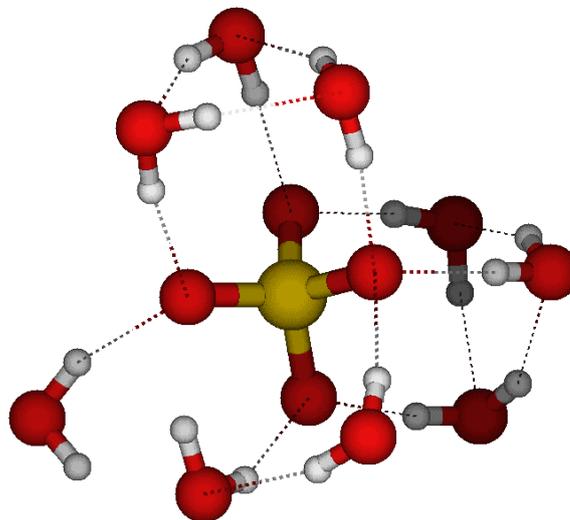


Figure IV-12 : Structure optimisée de l'ion sulfate hydraté (S en jaune): $SO_4^{2-}(H_2O)_9$, $N_W=9$.

I.3 Synthèse des propriétés d'hydratation

I.3.1 Propriétés des cations

Le Tableau IV-2 liste les propriétés d'hydratation des cations, obtenues par mécanique quantique au cours de cette étude. Afin de faciliter la compréhension de la discussion, le rayon des ions est également précisé.

Tableau IV-2 : Synthèse des propriétés d'hydratation des cations obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations du cation
- $d_{C+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées
- $H_{C+/W \text{ moy}}$: énergie d'hydratation du cation
- $H_{C+/W_CN \text{ moy}}$: énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées
- $r_{\text{hydraté}}$: rayon hydraté des ions

	Li⁺	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
CN	4	5	6	6	8
	4 [135] [134] [141]	5,2 [100] 5,85 [135] 5-6 [142]	6 [143] 6.1-6.7 [100]	6 [144] 5-6 [142]	5-8 [144] 8 [145] 7-8 [142]
d_{C+/W} (Å)	1,99-2,11	2,36-2,53	2,81-2,92	1,95-2,12	2,42-2,52
		2,3-2,5 [100] 2,40 [142]	2,75-2,80 [100]	2,13 [144] 2,09 [142]	2,42-2,58 [144] 2,52 [142]
H_{C+/W moy} (kJ.mol⁻¹)	-590	-420	-390	-2150	-1650
	-531 [146]	-416 [146]	-334 [146]	-1949 [146]	-1602 [146]
H_{C+/W_CN moy} (kJ.mol⁻¹)	-520	-420	-340	-1530	-1330
r hydraté (nm)	0,071	0,097	0,141	0,070	0,103

Les valeurs du Tableau IV-2 montrent que le nombre de molécules d'eau coordonnées à l'ion dépend de la nature du cation. Les structures d'hydratation optimisées montrent que Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ possèdent respectivement 4, 5, 6, 6 et 8 molécules d'eau dans leur première sphère d'hydratation. Ces valeurs de nombre de coordinations concordent avec les résultats d'autres études.

Pour une valence en cation donnée, le nombre de coordinations des cations monovalents peut être classé suivant la séquence : Li⁺ < Na⁺ < K⁺ et pour les cations divalents : Mg²⁺ < Ca²⁺.

Le nombre de coordinations de Li⁺ est inférieur à celui de Na⁺ et K⁺, compte tenu de la plus petite taille de Li⁺ comparée à Na⁺ et K⁺. De même, le nombre de coordinations de

Mg^{2+} est inférieur à celui de Ca^{2+} . Pour une valence en cation donnée, du fait de l'encombrement stérique, des ions plus petits, comme Li^+ pour les monovalents ou Mg^{2+} pour les divalents, vont posséder peu de molécules d'eau coordonnées, comparées aux autres ions de valence identique.

L'énergie d'interaction entre les cations divalents et l'eau est plus forte que celle des cations monovalents avec l'eau. Ce résultat peut être mis en lien avec la plus forte densité de charge des cations divalents qui présentent de plus fortes interactions électrostatiques avec l'eau que les cations monovalents.

L'énergie d'hydratation des cations monovalents varie selon la séquence : $Li^+ > Na^+ > K^+$. La même séquence a été obtenue dans les travaux de simulation de Zhou et al [147]. L'énergie d'hydratation de Li^+ est plus forte que celle de K^+ , ce qui signifie que les 4 molécules d'eau coordonnées à Li^+ sont plus fermement liées à Li^+ , que les 6 molécules d'eau coordonnées à K^+ . Cette plus forte interaction se traduit par une distance moyenne entre les molécules d'eau et l'ion plus faible. En effet, la distance moyenne entre Li^+ et les molécules d'eau est comprise entre 1,99 et 2,01 Å, tandis que celle entre K^+ et l'eau est comprise entre 2,86 et 2,91 Å. Un ion, comme Li^+ , est qualifié de « dur » comparé à l'ion K^+ , qualifié de « mou ».

L'énergie d'hydratation des cations divalents suit le classement : $Mg^{2+} > Ca^{2+}$, ce qui concorde également avec les résultats de simulation d'autres études [147].

Les mêmes remarques que celles effectuées pour les cations monovalents peuvent être réalisées. L'ion Mg^{2+} possède 6 molécules d'eau qui lui sont coordonnées avec une force de $-2150 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et à une distance comprise entre 1,95 et 2,13 Å. Cet ion est plus « dur » que l'ion Ca^{2+} dont la valeur du nombre de coordinations est de 8. Ces 8 molécules d'eau interagissent avec l'ion avec une force de $-1600 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et sont à une distance comprise entre 2,42 et 2,52 Å de l'ion. La plus petite distance entre Mg^{2+} et les molécules d'eau, et sa plus grande énergie d'hydratation, montrent que l'eau est plus fermement liée à l'ion Mg^{2+} , qu'à Ca^{2+} .

Ainsi, comme attendu, pour une valence donnée, l'énergie d'hydratation des cations augmente pour des tailles de cations décroissantes. A l'inverse, le nombre de coordinations augmente avec la taille des cations, pour une valence fixée.

Il est intéressant de remarquer que K^+ et Mg^{2+} ont des nombres de coordinations identiques, d'une valeur de 6. Ce résultat montre que le nombre de coordinations est fixé par la valence du cation mais également par l'encombrement stérique. Ce nombre de coordinations augmente avec la valence mais, pour une valence fixée, diminue avec la taille. Pour un nombre de coordinations identique, c'est-à-dire de 6, Mg^{2+} a de plus fortes interactions avec l'eau que K^+ , comme en témoignent les valeurs des énergies d'hydratation respectivement de $-2150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et de -390 kJ.mol^{-1} . Le cluster d'eau autour de Mg^{2+} (d compris entre 1,95 et 2,12 Å) est alors beaucoup plus resserré que celui autour de K^+ (d compris entre 2,81 et 2,92 Å).

La part de l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées aux ions est évaluée par rapport à leur énergie totale d'hydratation. Par exemple, l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées à Li^+ correspond à 88 % de l'énergie d'hydratation de l'ion, celle de Mg^{2+} à 71 %. Plus généralement, l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées aux cations monovalents représente entre 90 et 100 % de l'énergie d'hydratation, celle des cations divalents est comprise entre 70 à 80 %. Ces résultats indiquent que l'énergie d'hydratation des cations monovalents provient essentiellement des molécules d'eau qui leur sont coordonnées. La portée de l'hydratation des ions monovalents est alors essentiellement limitée aux molécules d'eau qui sont en interaction directe. Par contre, la portée de l'hydratation des cations divalents est plus importante et va au-delà des molécules d'eau coordonnées. 20 à 30 % de leur énergie d'hydratation peut être attribuée à l'interaction des cations divalents avec les autres molécules d'eau.

I.3.2 Propriétés des anions

Les propriétés d'hydratation des anions, obtenues au cours de ce travail, sont reportées dans le Tableau IV-3. Ces propriétés concordent avec celles obtenues dans d'autres études de simulation [135,139,142]. Toutefois pour SO_4^{2-} , la valeur de l'énergie d'hydratation de $-1330 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est un peu élevée par rapport à la valeur de $-1035 \text{ kJ.mol}^{-1}$, reportée par ailleurs dans [146]. Cette différence peut être attribuée aux méthodes différentes utilisées pour la détermination de ces valeurs (méthodes thermodynamiques dans [146]).

Tableau IV-3 : Synthèse des propriétés d'hydratation des anions obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations de l'anion
- $d_{A-/W}$: distance entre l'anion et les molécules d'eau coordonnées
- $H_{A-/W \text{ moy}}$: énergie d'hydratation de l'anion
- $H_{A-/W \text{ _}CN}$: énergie d'hydratation de l'anion avec les molécules d'eau coordonnées

	Cl^-	SO_4^{2-}
CN	5	9
	6,25 [135] ≥5-6 [142]	10-11 [142]
$d_{A-/W}$ (Å)	2,30-2,49	1,81-1,91
	2,24-2,42 [139] 2,37 [142]	1,91 [142]
$H_{A-/W \text{ moy}}$ (kJ.mol⁻¹)	-350	-1330
	-367 [146]	-1035 [146]
$H_{A-/W-CN \text{ moy}}$ (kJ.mol⁻¹)	-230	-1330

Les nombres de coordinations de Cl^- et SO_4^{2-} sont respectivement de 5 et 9. L'énergie d'hydratation de Cl^- , d'une valeur de -350 kJ.mol^{-1} est relativement faible comparée à SO_4^{2-} , d'une valeur de $-1330 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La faible énergie d'hydratation de Cl^- permet d'expliquer pourquoi l'eau autour de Cl^- forme un cluster lâche (d compris entre 2,30 et 2,49 Å), sans géométrie identifiable. Au contraire le cluster d'eau coordonnée à SO_4^{2-} est très compact (d compris entre 1,81 et 1,91 Å) et très structuré comparé à celui de Cl^- .

Enfin, la part de l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées à Cl^- représente 65% de l'énergie d'hydratation, ce qui explique également pourquoi le cluster d'eau autour de cette espèce n'est pas structuré. Pour SO_4^{2-} , la part de l'énergie des molécules d'eau qui lui sont coordonnées par rapport à l'énergie d'hydratation globale est de 100%, ce qui témoigne de la forte interaction entre l'eau et cet anion. Ainsi, l'ion sulfate, qui est une molécule multi-atomique et multichargée, est un anion fortement hydraté.

II. Hydratation des ions en présence de leur contre-ion

Comme mentionné précédemment, le comportement individuel des ions dans l'eau n'est pas forcément le même que dans les électrolytes, où des interactions avec les autres ions en solution peuvent intervenir et perturber les clusters d'eau. L'objectif de la seconde partie consiste alors à étudier les propriétés d'hydratation des ions en présence de leur contre-ion, en solution électrolytique.

II.1 Méthodologie

Les structures et les propriétés d'hydratation des ions dans les électrolytes sont évaluées selon la même méthode de mécanique quantique que celle utilisée pour les ions seuls dans l'eau (description §I.1). Cependant, les systèmes sont dans ce cas plus complexes à traiter, en raison de la présence de 3 espèces en solution (cation, anion et eau), qui induisent des interactions supplémentaires de type ternaire, entre le cation, l'anion et le réseau d'eau.

La première étape de l'étude des propriétés d'hydratation des ions en solution électrolytique consiste à développer une méthodologie, permettant d'estimer les interactions entre les espèces en solution.

Comme précédemment, il est considéré que l'énergie totale du système H_{Tot} provient de la contribution de l'énergie de chaque espèce, de l'énergie d'interaction des espèces prises deux à deux, auquel il faut ajouter un terme d'interaction ternaire.

Ainsi l'énergie totale s'exprime selon la relation:

$$H_{Tot} = H_{C+} + H_{A-} + H_W + H_{C+/A-} + H_{C+/W} + H_{A-/W} + H_{C+/A-/W} \quad (IV-4)$$

Avec H_{C+} correspondant à l'énergie du cation, H_{A-} , à celle de l'anion, et H_W , à celle du réseau d'eau. Les termes d'énergie d'interaction des binaires cation/anion, réseau d'eau / cation et réseau d'eau / anion, correspondent respectivement aux termes $H_{C+/A-}$, $H_{C+/W}$, et

$H_{A-/W}$. $H_{C+/A-/W}$ est le terme d'interaction ternaire entre les trois espèces cation / anion / réseau d'eau.

Les énergies des espèces individuelles sont déterminées en isolant chaque espèce du système, en gelant leur structure, puis en calculant leur énergie à l'aide de Gaussian 03. La Figure IV-13 illustre la démarche utilisée pour le calcul des différents termes énergétiques.

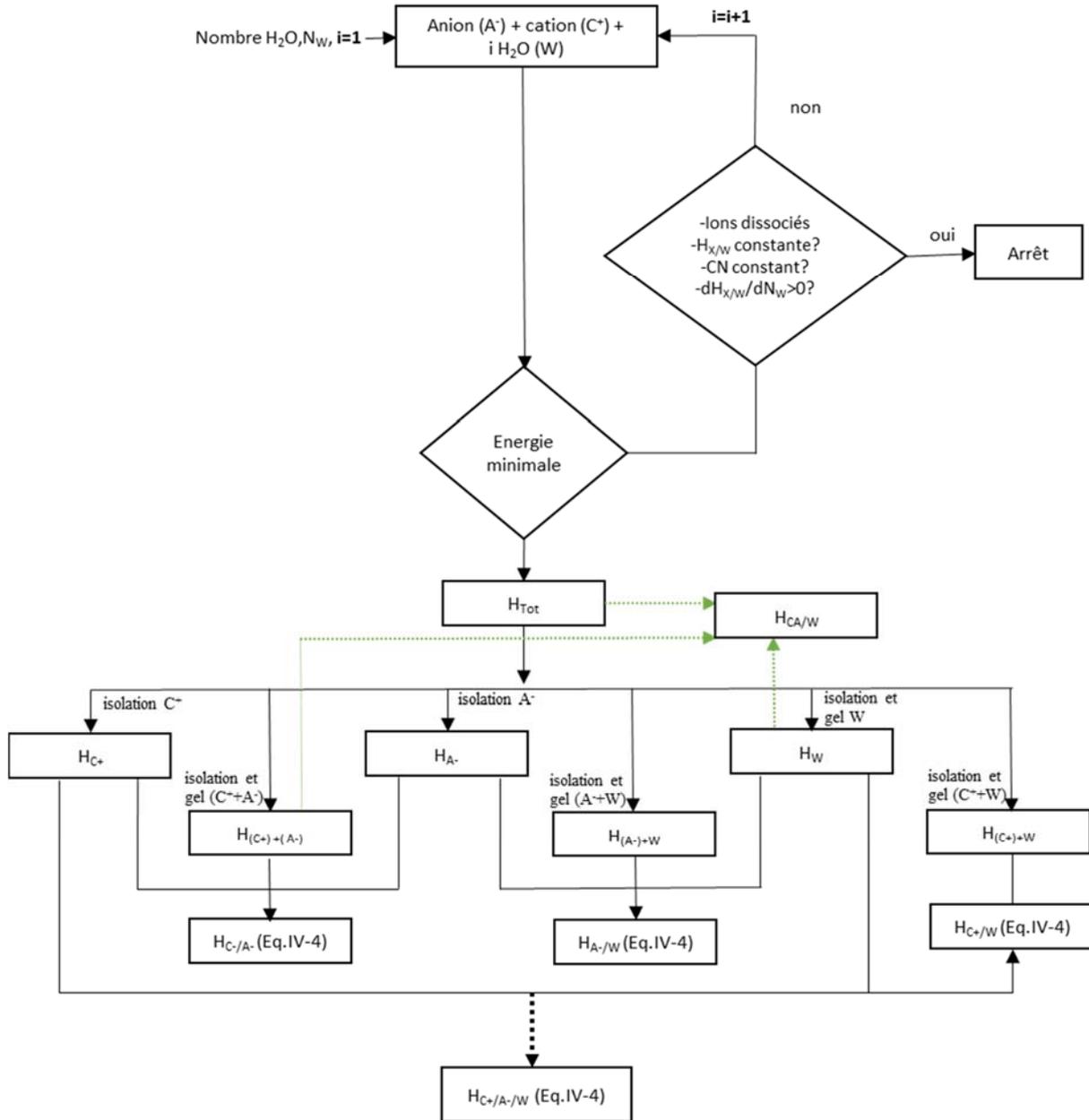


Figure IV-13 : Procédure itérative permettant de calculer les énergies d'interaction dans les systèmes cation / anion / eau.

L'énergie d'interaction binaire entre deux espèces a et b est déterminée en isolant les espèces a et b du système, en gelant leur structure puis en calculant leur énergie, H_{a+b} . L'énergie d'interaction entre a et b est alors déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$H_{a/b} = H_{a+b} - H_a - H_b \quad (\text{IV-5})$$

H_{a+b} , correspondant à l'énergie de la structure gelée contenant les espèces a et b , et H_a et H_b , à l'énergie de la structure gelée de a et de b respectivement.

Le terme d'interaction ternaire est alors déduit de l'équation (IV-4) :

$$H_{C+/A-/W} = H_{Tot} - (H_{C+} + H_{A-} + H_W + H_{C+/A-} + H_{C+/W} + H_{A-/W}) \quad (IV-6)$$

Enfin, l'étude de l'énergie d'hydratation globale du sel permet de vérifier, d'une part, que la dissociation du sel est complète et, d'autre part, que la première sphère d'hydratation du cation et de l'anion de l'électrolyte est complète. Ainsi, l'énergie d'hydratation de l'électrolyte, $H_{CA/W}$ est estimée par la relation (IV-7) en soustrayant à l'énergie totale (H_{tot}) l'énergie du réseau d'eau (H_W) et l'énergie du système cation+anion ($H_{(C+)+(A-)}$).

$$H_{CA/W} = H_{Tot} - H_W - H_{(C+)+(A-)} \quad (IV-7)$$

Comme précédemment, l'évaluation des propriétés d'hydratation est effectuée à partir d'une procédure itérative.

Tout d'abord, avant de s'intéresser aux propriétés d'hydratation individuelles des ions au sein de l'électrolyte, certaines conditions concernant les propriétés d'hydratation du sel doivent être vérifiées :

- la dissociation des ions dans l'eau doit être complète. Les ions sont considérés comme dissociés lorsque la distance entre les cations et les anions est supérieure à la somme des rayons de Van der Waals des espèces [126,127].
- L'hydratation du sel dans l'eau doit être stable. Ceci signifie d'une part, que la dérivée de l'énergie d'hydratation du sel par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive et, d'autre part, que l'évolution de l'énergie d'hydratation du sel en fonction du nombre de molécules d'eau atteigne un plateau.

Lorsque ces premières conditions sont vérifiées, en général, la première couche d'hydratation de chaque ion est complète. Pour le vérifier, comme précédemment, les trois conditions décrites dans la partie I-1 doivent être remplies.

II.2 Propriétés d'hydratation

L'étude des propriétés d'hydratation des ions en présence de leur contre-ion est effectuée dans l'eau par le biais d'une analyse structurale et énergétique. Les électrolytes considérés correspondent à ceux étudiés expérimentalement lors de l'étude des propriétés volumiques (*cf.* Chapitre III) : LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ et MgSO₄. Afin d'illustrer la démarche, l'étude de LiCl est détaillée dans un premier temps.

II.2.1 Illustration de la démarche : Cas de LiCl

➤ Dissociation du sel

Les paramètres concernant l'étude de l'hydratation globale de LiCl en fonction du nombre de molécules d'eau ajoutées sont indiqués dans le Tableau IV-4. Pour mémoire, la somme des rayons de Van Der Waals de Li⁺ et Cl⁻ est de 3.7 Å (*cf.* Chapitre II).

Tableau IV-4 : Propriétés d'hydratation de LiCl, obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- $d_{C+/A-}$: distance entre le cation Li⁺ et l'anion Cl⁻
- $H_{CA/W}$: énergie d'hydratation de LiCl.

N _w	$d_{C+/A-}$ (Å)	$H_{CA/W}$ (kJ.mol ⁻¹)
4		-338
5		-458
6		-691
7		-728
8	3,59	-714
9	3,58	-724
10	2,84	-628
11	2,83	-566
12	3,32	-655
13	3,79	-744
14	3,75	-733

Les résultats indiqués dans le Tableau IV-4 montrent que la distance entre Li⁺ et Cl⁻ devient supérieure à 3,7 Å lorsque 13 molécules d'eau sont présentes dans le système. Pour que LiCl se dissocie, 13 molécules d'eau doivent donc se trouver autour de LiCl.

L'évolution de l'énergie d'hydratation de LiCl et de sa dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau sont représentées sur la Figure IV-14. L'évolution de l'énergie d'interaction entre Li⁺ et Cl⁻ est également reportée.

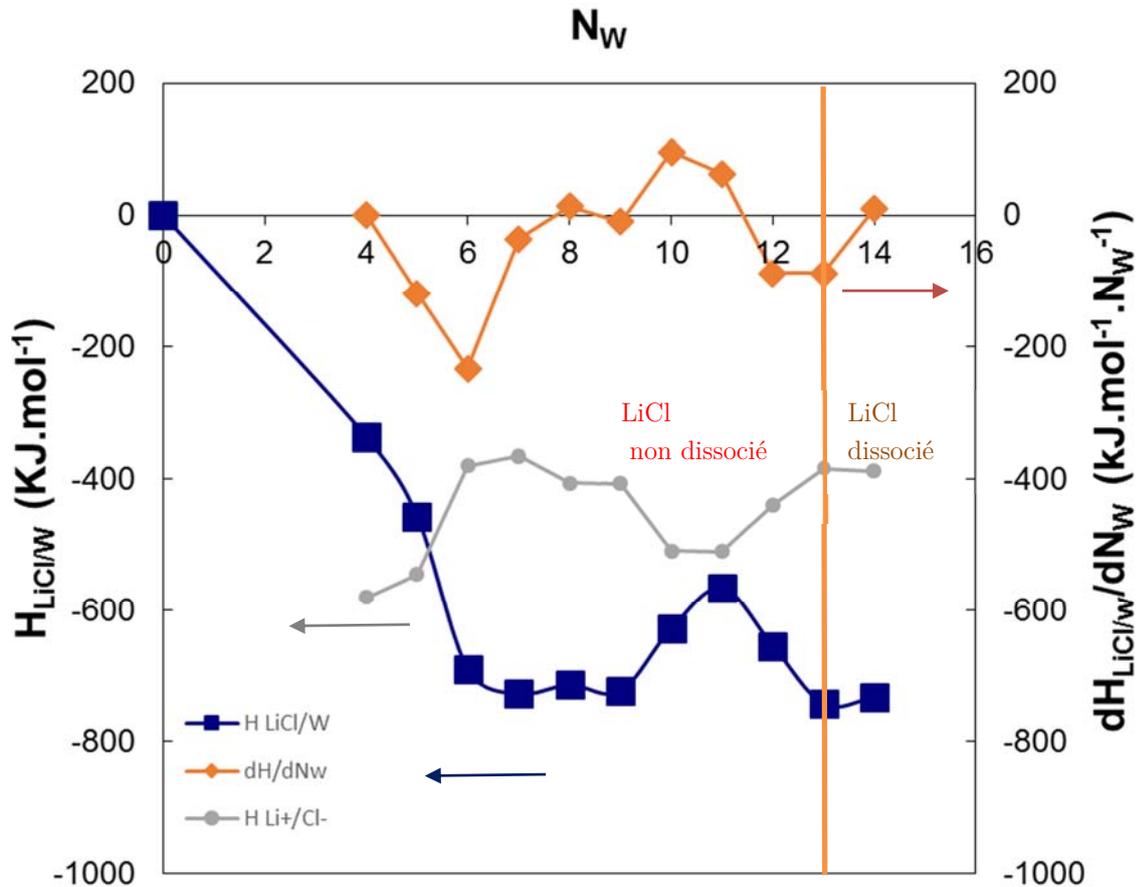


Figure IV-14 : Evolution de l'énergie d'hydratation de LiCl, $H_{LiCl/W}$, de sa dérivée, $dH_{LiCl/W}/dN_w$ et de l'énergie d'interaction Li^+/Cl^- , H_{Li+/Cl^-} , en fonction du nombre de molécules d'eau N_w à 298,15 K.

La Figure IV-14 montre qu'entre 6 et 9 molécules d'eau, l'énergie d'hydratation de LiCl est stable, sa dérivée devient positive. Toutefois, le nombre de molécules d'eau dans le système n'est pas suffisant pour séparer les ions, la dissociation du sel n'est pas complète.

La forte diminution de l'énergie observable lors de l'ajout de la 10^{ème} molécule d'eau montre que le système a tendance à se déstabiliser. L'interaction entre le sel et l'eau devient moins forte, l'énergie d'interaction entre Li^+ et Cl^- augmente et la distance entre Li^+ et Cl^- diminue (Tableau IV-4).

L'ajout de la 12^{ème} molécule d'eau a pour effet de restructurer le réseau d'eau, la distance entre Li^+ et Cl^- augmente et à la 13^{ème} molécule d'eau, la dissociation du sel devient complète. La dérivée de l'énergie d'hydratation de LiCl devient positive, et l'énergie d'hydratation de LiCl se stabilise. Egalement, il peut être observé que l'énergie d'interaction Li^+ / Cl^- se stabilise au voisinage de -400 kJ.mol^{-1} .

Les premières conditions sont vérifiées, l'étude de l'hydratation individuelle de chacun des ions peut alors être effectuée.

➤ Hydratation des ions

Les propriétés d'hydratation des ions Li^+ et Cl^- sont reportées dans le Tableau IV-5. Il y figure l'énergie d'hydratation des ions, $H_{X/W}$, sa dérivée, $dH_{X/W}/dN_W$, le nombre de coordinations des ions, CN , et la distance entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées à l'ion $d_{X/W}$. Les nombres de coordinations des ions ne sont indiqués qu'à partir du moment où le sel est dissocié.

Dans le Tableau IV-5, les valeurs de l'énergie d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées sont indiquées entre parenthèses.

Tableau IV-5 : Propriétés d'hydratation de Li^+ et Cl^- obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau dans le système
- $H_{C+/W}$ et $H_{A-/W}$: énergie d'hydratation du cation Li^+ et de l'anion Cl^- . Les valeurs entre parenthèses indiquent l'énergie d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau qui lui sont coordonnées.
- $dH_{C+/W}/dN_W$ et $dH_{A-/W}/dN_W$: dérivée de l'énergie d'hydratation du cation Li^+ et de l'anion Cl^- par rapport à N_W
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{X/W}$: distance entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées.

LiCl								
Li ⁺				Cl ⁻				
N_W	$H_{C+/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{C+/W}/dN_W$ (kJ.mol ⁻¹ .N _W ⁻¹)	CN	$d_{C+/W}$ (Å)	$H_{A-/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{A-/W}/dN_W$ (kJ.mol ⁻¹ .N _W ⁻¹)	CN	$d_{A-/W}$ (Å)
0	0				0			
4	-429				-86	-21		
5	-562	-133			-116	-30		
6	-546	16			-172	-57		
7	-562	-16			-182	-9		
8	-546	16			-203	-21		
9	-555	-9			-209	-6		
10	-548	7			-227	-17		
11	-491	57			-183	43		
12	-526	-35			-210	-26		
13	-575 (-484)	-50	4	2,00	-205 (-163)	5	4	2,22
14	-557	19	4	2,00	-216	-11	4	2,21

Les Figures IV-15 et IV-16 représentent l'évolution de l'énergie d'hydratation du cation Li^+ , $H_{\text{Li}^+/W}$ et de l'anion Cl^- , $H_{\text{Cl}^-/W}$, et de leur dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, N_W .

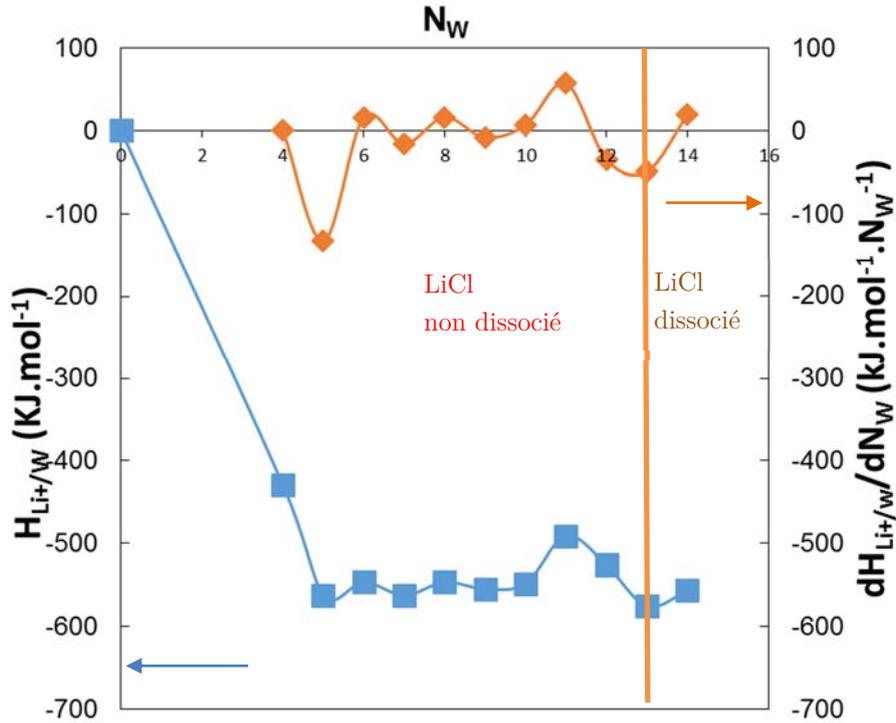


Figure IV-15 : Evolution de l'énergie d'hydratation de Li^+ , $H_{Li^+/W}$ et de sa dérivée, $dH_{Li^+/W}/dN_W$ en fonction du nombre de molécules d'eau N_W , à 298,15 K.

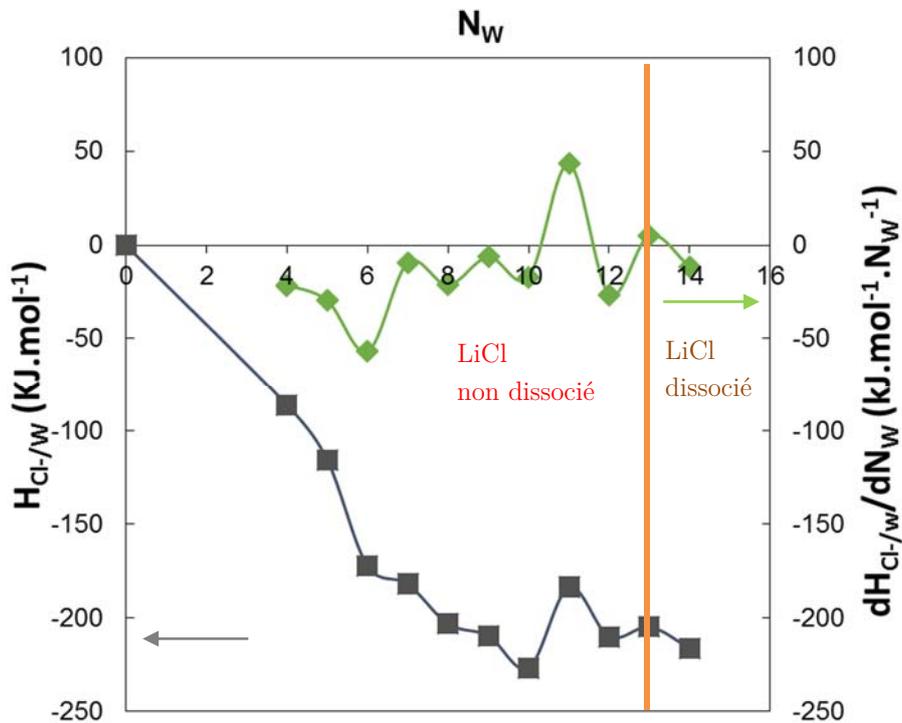


Figure IV-16 : Evolution de l'énergie d'hydratation de Cl^- , $H_{Cl^-/W}$ et de sa dérivée, $dH_{Cl^-/W}/dN_W$ en fonction du nombre de molécules d'eau N_W , à 298,15 K.

Les Figures IV-15 et IV-16 montrent que les dérivées de l'énergie d'hydratation de Li^+ et Cl^- deviennent positives lorsque la 13^{ème} molécule d'eau est ajoutée dans le système. Par ailleurs, l'énergie d'hydratation des ions atteint simultanément un plateau pour chacun des ions. Les valeurs correspondantes des nombres de coordinations des ions Li^+ et Cl^- , indiquées dans le Tableau IV-5, sont constantes et identiques, correspondant à un CN égal à 4.

Ainsi, à partir de 13 molécules d'eau ajoutées, les couches d'hydratation des ions Li^+ et Cl^- sont complètes et stables. Les énergies d'hydratation de Li^+ et Cl^- sont respectivement de l'ordre de -580 kJ.mol^{-1} et de -210 kJ.mol^{-1} . La première sphère d'hydratation contient 4 molécules d'eau, situées à une distance moyenne de $2,00 \text{ \AA}$ et $2,22 \text{ \AA}$ respectivement (Tableau IV-5).

Enfin, afin d'estimer la proportion de l'énergie des molécules d'eau par rapport à l'énergie d'hydratation, l'énergie d'interaction entre les ions et les 4 molécules d'eau qui lui sont coordonnées, est calculée. Cette énergie est de -480 kJ.mol^{-1} pour Li^+ et de -160 kJ.mol^{-1} pour Cl^- . Ces résultats montrent que l'énergie d'hydratation des molécules d'eau coordonnées aux ions Li^+ et Cl^- représente respectivement 83% et 80% de l'énergie d'hydratation de la première sphère de l'ion.

A partir de 13 molécules d'eau, lorsque la dissociation du sel est complète, l'interaction ternaire, $H_{C+/A-/W}$ est de l'ordre de 30 kJ.mol^{-1} (valeurs en Annexe A4). L'ordre de grandeur des interactions ternaires, d'une dizaine de kJ.mol^{-1} est faible, comparée aux autres interactions binaires, dont les valeurs oscillent entre -200 et -700 kJ.mol^{-1} . Ainsi, l'interaction ternaire est négligeable.

➤ Géométrie du cluster d'eau

A ce stade, l'étude de la géométrie du cluster d'eau autour de chaque ion permet de déterminer si la présence d'un contre-ion a un impact sur la structure d'hydratation de chacun des ions. La structure optimisée de LiCl , en présence de 13 molécules d'eau, est représentée sur la Figure IV-17.

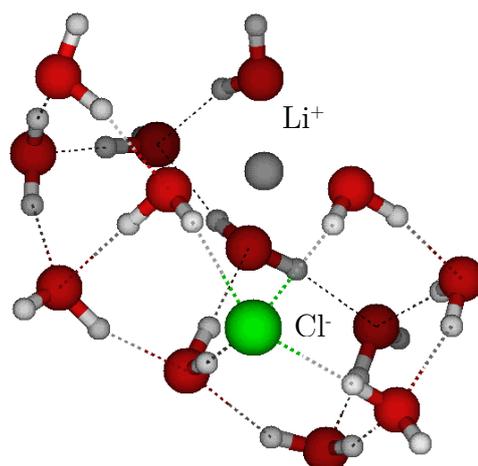


Figure IV-17 : Structure optimisée du Chlorure de Lithium hydraté : $\text{LiCl} (\text{H}_2\text{O})$, $N_W=13$.

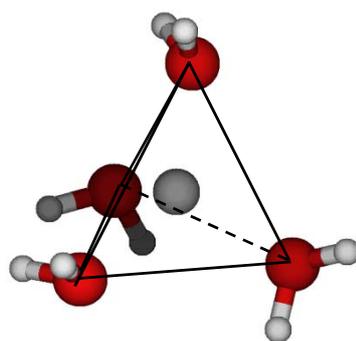


Figure IV-18 : Structure optimisée du Li^+ hydraté (en gris) en présence de l'ion Cl^- : $\text{LiCl} (\text{H}_2\text{O})_4$, $N_W=13$. Structure tétraédrique de l'eau coordonnée.

En présence de 13 molécules d'eau et de l'ion Cl^- , la géométrie du cluster d'eau autour du lithium est tétraédrique (Figure IV-18). Cette géométrie est la même que lorsque le cation est seul dans l'eau.

Comme pour Cl^- seul dans l'eau, l'hydratation de Cl^- en présence de Li^+ est très asymétrique et aucune géométrie n'est identifiable (Figure IV-17).

II.2.2 Cas des autres électrolytes

L'étude des propriétés d'hydratation des autres électrolytes est réalisée en suivant la même démarche que celle décrite pour LiCl .

➤ Dissociation des sels

Les variations des énergies d'hydratation de NaCl et KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , et MgSO_4 ainsi que de leur dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau sont représentées sur

les Figures IV-19-a à IV-19-e. L'évolution des énergies d'interaction entre le cation et l'anion est également indiquée sur ces figures. La limite de dissociation des sels est indiquée par un trait vertical sur chaque figure.

Pour NaCl, la dissociation a lieu à la 10^{ème} molécule d'eau ajoutée dans le système, lorsque la distance entre Na⁺ et Cl⁻ devient supérieure à 4,05 Å, correspondant à la somme des rayons de Van der Waals de Na⁺ et Cl⁻. A partir de 10 molécules, la dérivée de l'énergie d'hydratation de NaCl devient positive (Figure IV-19-a), l'énergie d'hydratation du sel et l'énergie d'interaction entre Na⁺ et Cl⁻ se stabilisent. L'énergie d'hydratation de NaCl est donc stable à partir de 10 molécules d'eau.

La dissociation de KCl est complète lorsque la distance entre K⁺ et Cl⁻ devient supérieure à 4,75 Å. La dissociation du sel peut être constatée sur la Figure IV-19-b, à l'ajout de la 25^{ème} molécule d'eau, où une variation brusque de l'énergie d'hydratation est observable. Suite à ce saut, l'énergie d'hydratation de KCl est stable.

Pour MgCl₂ et CaCl₂, la dissociation complète des sels a lieu respectivement à la 20^{ème} molécule d'eau et à la 32^{ème} molécule d'eau ajoutée, lorsque la distance entre Mg²⁺ et Cl⁻ devient supérieure à 3,71 Å et celle entre Ca²⁺ et Cl⁻, à 4,16 Å (Figure IV-19-c et d). Cette dissociation est, pour les deux sels, suivie d'un changement de signe de la dérivée de l'énergie d'hydratation des sels (devient positive) et d'un plateau énergétique. La dissociation de chaque ion chlorure engendre un saut énergétique. Elle a lieu à la 7^{ème} et 19^{ème} molécule d'eau pour MgCl₂ et à la 14^{ème} et 30^{ème} molécule d'eau pour CaCl₂. La valeur incrémentale de l'énergie d'hydratation du sel, pour chaque Cl⁻ dissocié, est pratiquement la même pour un sel donné. Elle est de 500 kJ.mol⁻¹ pour MgCl₂ et varie entre 500 et 600 kJ.mol⁻¹ pour CaCl₂.

Pour MgSO₄ (Figure IV-19-e) la dissociation de Mg²⁺ et SO₄²⁻ est observable lorsque la 22^{ème} molécule d'eau est ajoutée, correspondant à une distance entre Mg²⁺ et les atomes d'oxygènes (appartenant à SO₄²⁻) supérieure à 3,36 Å.

Des calculs identiques ont été effectués sur Na₂SO₄ et K₂SO₄. Cependant, même avec 30 molécules d'eau dans le système, la dissociation des sels n'est pas complète. Les limites des calculs de mécanique quantique étant d'une centaine d'atomes, pour des systèmes contenant une trentaine de molécules d'eau, les calculs deviennent très coûteux en temps. C'est pourquoi il a été décidé de ne pas poursuivre ces calculs sur ces molécules.



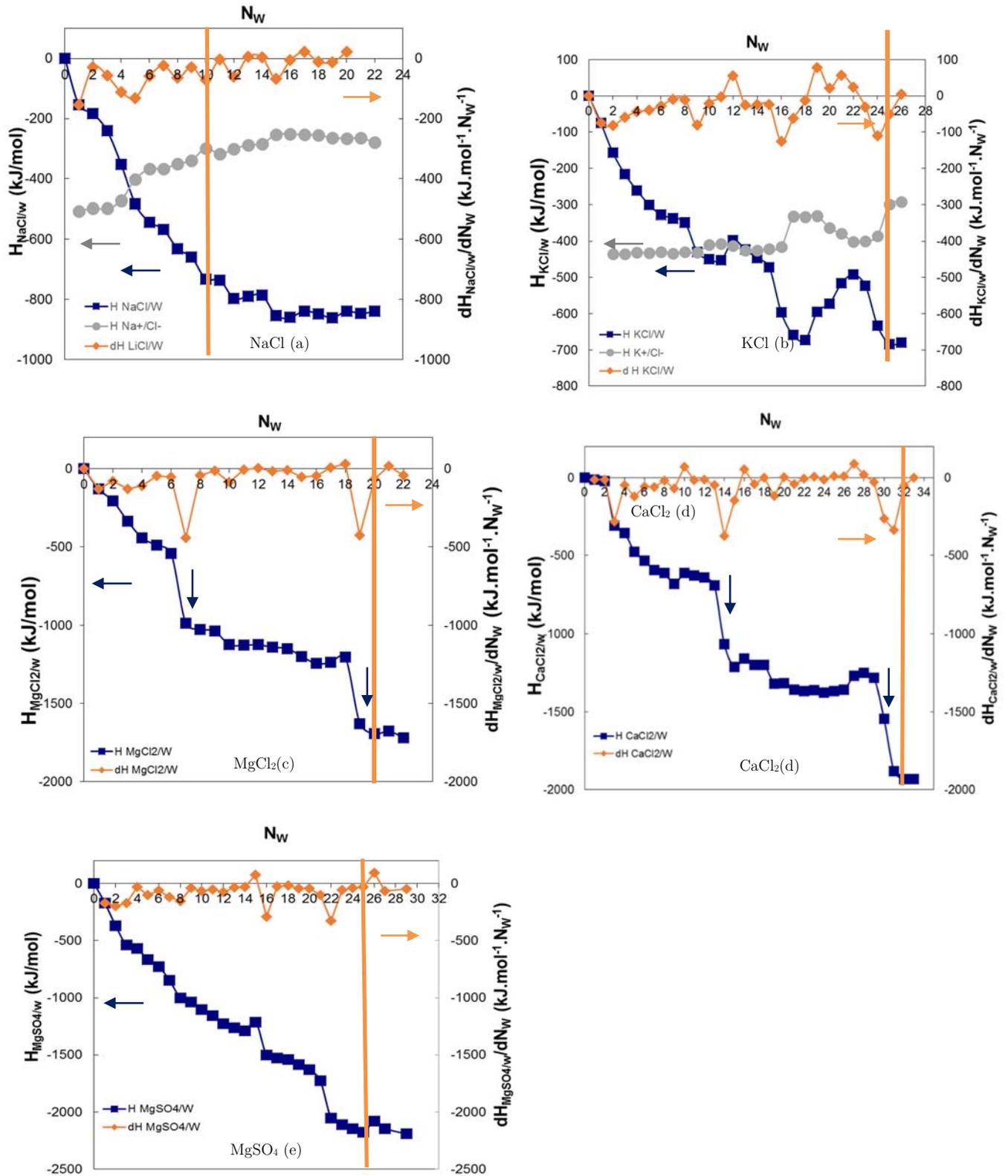


Figure IV-19 : Evolution des énergies d'hydratation des sels, $H_{X/W}$, de leur dérivée, $dH_{X/W}/dN_w$ et des énergies d'interaction cation/anion $H_{C+/A-}$, en fonction du nombre de molécules d'eau N_w à 298,15 K. NaCl (a), KCl(b), MgCl₂(c), CaCl₂(d), et MgSO₄ (e).

➤ **Hydratation des ions**

Lorsque les sels sont dissociés, et que leur hydratation est stable, l'hydratation de chaque ion est étudié. Les valeurs des nombres de coordinations (CM) des cations et anions des électrolytes étudiés, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système (N_w) sont reportées dans le Tableau IV-6. Les énergies d'hydratation des cations et des anions ($H_{X/W}$), ainsi que la distance moyenne entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées ($d_{X/W}$) sont également indiquées. Les valeurs des énergies d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées sont indiquées entre parenthèses.

L'évolution de l'énergie d'hydratation des ions, ainsi que leur dérivée, dans les systèmes contenant NaCl et KCl, sont représentées sur les Figures en Annexe A5.

Des nombres de coordinations et des distances ions / molécules d'eau coordonnées, assez stables, sont obtenus dans les différents systèmes.

Tableau IV-6 : Propriétés d'hydratation des ions, en présence de contre-ion(s), obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. NaCl (a), KCl(b), MgCl₂ (c), CaCl₂ (d), MgSO₄ (e).

Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau dans le système
- $H_{C+/w}$ et $H_{A-/w}$: énergie d'hydratation du cation et de l'anion. Les valeurs entre parenthèses indiquent l'énergie d'interaction entre l'ion et les molécules d'eau qui lui sont coordonnées.
- $dH_{C+/w}/dN_W$ et $dH_{A-/w}/dN_W$: dérivée de l'énergie d'hydratation du cation et de l'anion par rapport à N_W
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{X/w}$: distance entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées

(a) NaCl (a)								
Na ⁺					Cl ⁻			
N _w	H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	CN	d _{C+/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)
10	-482 (-410)	-53	5	2,40	-251	-13	4	2,25
11	-485	-3			-269	-18		
12	-526	-41	5	2,38	-283 (-170)	-14	4	2,21
13	-515	11			-274	9		
14	-504	10	6	2,46	-280	-6	4	2,21
15	-546	-42			-306	-26		
16	-533	13	5	2,42	-328	-22	4	2,24
17	-515	18			-326	2		
18	-528	-13			-323	3		
19	-542	-14			-327	-4		
20	-529	13			-320	6		

(b) KCl (b)								
K ⁺					Cl ⁻			
N _w	H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	CN	d _{C+/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)
24	-373	-32	5	2,77	-291	-49	4	2,27
25	-410 (-300)	-36	6	2,88	-297 (-220)	-6	5	2,30
26	-406	3			-302	-5		

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES DES IONS A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE :
APPROCHE PAR MECANIQUE QUANTIQUE

(c)												
MgCl ₂ (c)												
Mg ²⁺					Cl ^{- (1)}				Cl ^{- (2)}			
Nw	H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{C+/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)
20	-1836 (-1530)		6	2,12	-146 (-150)		4	2,18	-176 (-170)		4	2,21
21	-1815	21	6	2,11	-155	-9	5	2,32	-180	-4	4	2,18
22	-1841	-26	6	2,11	-209	-54	4	2,21	-140	40	4	2,18

(d)												
CaCl ₂ (d)												
Ca ²⁺					Cl ^{- (1)}				Cl ^{- (2)}			
Nw	H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{C+/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)
32	-1754 (-1330)		8	2,53	-260 (-180)		4	2,15	-208 (-140)		3	2,08
33	-1752	3	8	2,52	-267	-7	4	2,15	-200	8	3	2,09

(e)												
MgSO ₄ (e)												
Mg ²⁺					SO ₄ ²⁻							
Nw	H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{C+/w} (Å)	H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dNw (kJ.mol ⁻¹ .Nw ⁻¹)	CN	d _{A-/w} (Å)				
25	-1972 (-1460)		6	2,11	-991(-746)		11	1,84				
26	-1908	65	6	2,11	-963	28	11	1,85				
27	-1972	-65	6	2,11	-994	-31	10	1,81				
28	-2008	-18	6	2,11	-991	2	10	1,81				

➤ Géométrie du cluster d'eau

Dans l'électrolyte contenant Cl^- , le sodium Na^+ possède 5 voire 6 molécules d'eau en interaction directe, avec une majorité de 5 (Tableau IV-6-a). Lorsque 5 molécules d'eau coordonnent Na^+ , la structure du cluster d'hydratation est de type bipyramidal trigonal. Avec 6 molécules coordonnées, la structure du cluster est de type octaédrique (Figure IV-20).

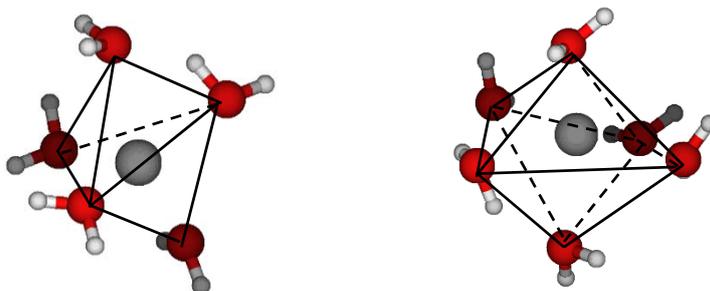


Figure IV-20 : Structure optimisée de Na^+ (en gris) dans l'électrolyte contenant Cl^- .
Figure de gauche : $\text{NaCl} (\text{H}_2\text{O})_5$, $N_W=10$. Structure bipyramidale trigonale de l'eau coordonnée.
Figure de droite : $\text{NaCl} (\text{H}_2\text{O})_6$, $N_W=14$. Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

Le nombre de coordinations de K^+ dans l'électrolyte est compris entre 5 et 6. Lorsque 5 molécules d'eau coordonnent K^+ , la structure de l'eau est de type bipyramidal trigonal, tandis qu'elle est octaédrique pour un nombre de coordinations d'une valeur de 6 (Figure IV-21).

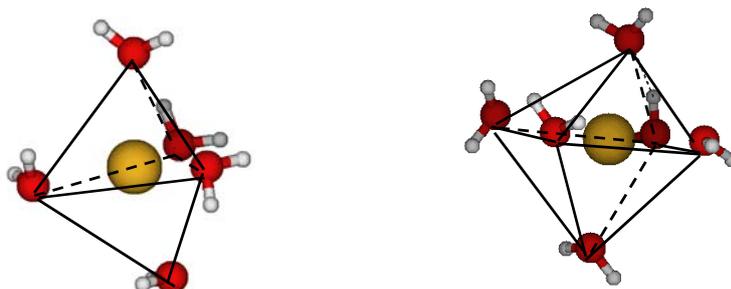


Figure IV-21 : Structure optimisée de K^+ (en jaune) dans l'électrolyte contenant Cl^- :
Figure de gauche : $\text{KCl} (\text{H}_2\text{O})_5$, $N_W=24$. Structure bipyramidale trigonale de l'eau coordonnée.
Figure de droite : $\text{KCl} (\text{H}_2\text{O})_6$, $N_W=25$. Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

Mg^{2+} en présence de Cl^- possède 6 molécules d'eau coordonnées, ce qui confère au cluster d'eau une structure octaédrique (Figure IV-22). Dans $MgSO_4$, Mg^{2+} conserve cette même géométrie, avec un CN de 6.

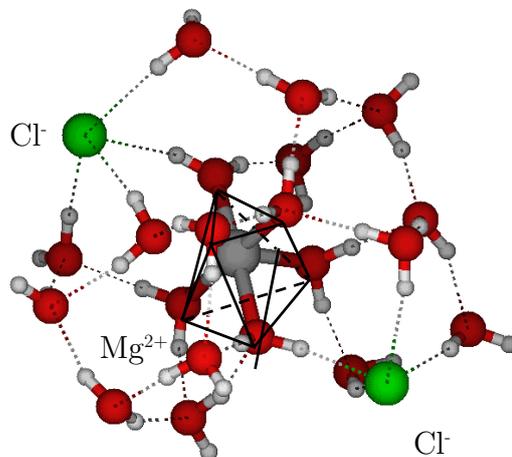


Figure IV-22 : Structure optimisée de Mg^{2+} (en gris) dans l'électrolyte contenant $2Cl^-$: $MgCl_2 (H_2O)_{20}$, $N_W=20$. Structure octaédrique de l'eau coordonnée.

La géométrie du réseau d'eau coordonné à Ca^{2+} , composé de 8 molécules d'eau et en présence de Cl^- , est de type carré antiprismatique (Figure IV-23).

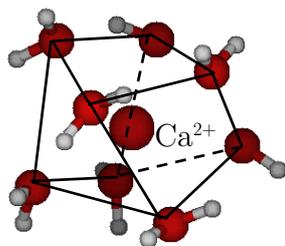


Figure IV-23 : Structure optimisée de Ca^{2+} dans l'électrolyte contenant $2Cl^-$: $CaCl_2 (H_2O)_8$, $N_W=32$. Structure carrée antiprismatique de l'eau coordonnée.

Concernant l'ion chlorure Cl^- , dans tous les électrolytes étudiés, son nombre de coordinations, CN , est compris entre 3 et 5. L'hydratation de cet anion reste très asymétrique. L'ensemble des molécules d'eau appartenant à son cluster est situé du même côté que le cation. Les cations attirent davantage les molécules d'eau que l'ion Cl^- , compte tenu de leur plus forte énergie d'hydratation. Ainsi les premières molécules d'eau du système s'orientent toutes vers le cation. Ensuite, les molécules d'eau viennent établir

des liaisons hydrogènes avec les molécules déjà présentes dans le système et s'orientent sous l'influence des forces exercées par les molécules d'eau et de celles exercées par le cation et l'anion Cl⁻. Cette compétition aboutit à une hydratation asymétrique de l'anion dans l'électrolyte.

Concernant SO₄²⁻, dans l'électrolyte MgSO₄, un nombre de coordinations entre 10 et 11 est obtenu. Le réseau d'eau autour de SO₄²⁻ reste très structuré autour des atomes d'oxygène appartenant à l'anion (Figure IV-24).

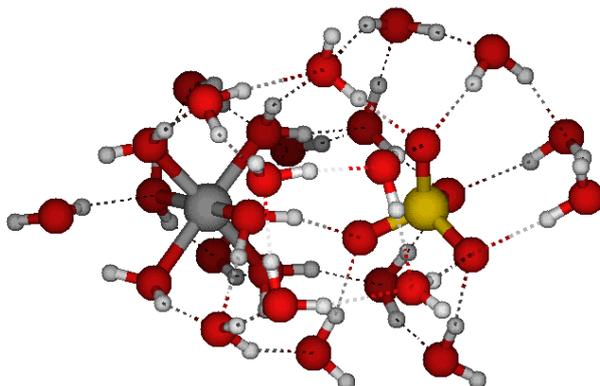


Figure IV-24: Structure optimisée de MgSO₄ : MgSO₄ (H₂O), N_W=25.

Remarque : Sur les Figures IV-22 et II-24, des liaisons entre Mg²⁺ et les molécules d'eau apparaissent. Ces liaisons sont automatiquement générées par le logiciel de visualisation des molécules. Elles montrent la proximité entre l'ion et les molécules d'eau mais ne signifient pas qu'il existe des liaisons covalentes.

II.3 Synthèse des propriétés d'hydratation

Les propriétés d'hydratation des cations monovalents en présence de Cl⁻ sont synthétisées dans le Tableau IV-7. L'énergie d'hydratation des cations et l'énergie d'interaction entre le cation et les molécules d'eau qui lui sont coordonnées, y sont également reportées. Les valeurs des nombres de coordinations des cations, la distance moyenne entre les cations et les molécules d'eau coordonnées et enfin la géométrie du cluster d'eau y figurent également.

Pour comparaison, les propriétés obtenues au cours d'autres travaux, au sein d'électrolytes, sont indiquées dans le Tableau IV-7. Les valeurs des nombres de coordinations des cations (CM) et de la distance entre les cations et les molécules d'eau coordonnées ($d_{C+/W}$) concordent parfaitement avec les propriétés obtenues au cours d'autres études expérimentales (diffraction rayons X dans [136] et colonne à exclusion stérique dans [148]). La géométrie des clusters d'eau autour de Li⁺ et K⁺ est également en bon accord. Une différence de géométrie apparaît pour Na⁺, ce qui s'explique par des

différences de valeurs de nombres de coordinations. Des nombres de coordinations différents entraînent forcément des géométries de cluster d'eau différentes.

Afin d'analyser l'influence de la présence de l'anion sur les propriétés d'hydratation du cation, les résultats concernant les propriétés d'hydratation des cations, dans l'eau pure, sont également reportés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Propriétés d'hydratation des cations monovalents, avec Cl⁻ et dans l'eau pure obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau où la dissociation du sel est complète
- $r_{\text{hydraté}} C^+$: rayon hydraté des cations
- $H_{C+/A- \text{ moy}}$: énergie d'interaction entre le cation et l'anion
- $H_{C+/W \text{ moy}}$: énergie d'hydratation du cation
- $H_{C+/W_{CN}}$: énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{C+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées.
- **Géométrie** : Géométrie du cluster de molécules d'eau coordonnées au cation.

		LiCl (Nw=13)	NaCl (Nw=10)	KCl (Nw=25)
$r_{\text{hydraté}} C^+$ (Å)		0,071	0,097	0,141
$H_{C+/A- \text{ moy}}$		-390	-300	-300
$H_{C+/W \text{ moy}}$ (kJ/mol)	Avec Cl ⁻	-580	-480	-410
	Eau pure	-590	-420	-390
$H_{C+/W_{CN}}$ (kJ/mol)	Avec Cl ⁻	-480	-410	-300
	Eau pure	-520	-420	-340
CN	Avec Cl ⁻	4	5	6
		4 [136]	4-8 [136]	4-8 [136]
		6 [148]	6 [148]	
	Eau pure	4	5	6
$d_{C+/W}$ (Å)	Avec Cl ⁻	2,00	2,38-2,46	2,88
		1,95-2,10 [136]	2,41-2,50 [136]	2,70-2,92 [136]
	Eau pure	1,99-2,11	2,36-2,53	2,81-2,92
Géométrie	Avec Cl ⁻	Tétra.	Bipyr.Trig.(CN=5)	Octa.
		Tétra. [136]	Oct. (CN=6) [136] Tétra.(CN=4) [136]	Octa. [136]
	Eau pure	Tétra	Bipyr.Trig.(CN=5) Oct. (CN=6)	Octa.

Dans le Tableau IV-7, il peut être observé que l'énergie d'interaction entre le cation et Cl⁻, $H_{C+/A-}$, est d'autant plus forte que la taille du cation est faible. Ce résultat peut être corrélé à la densité de charge des cations. En effet, Li⁺ possède une forte densité de

charge par rapport à Na^+ et K^+ . En conséquence, l'énergie d'interaction $\text{Li}^+ / \text{Cl}^-$ est plus élevée que l'énergie d'interaction Na^+/Cl^- ou K^+/Cl^- . Les énergies d'interaction Na^+/Cl^- et K^+/Cl^- sont identiques.

La comparaison des propriétés d'hydratation des cations, dans l'eau pure, et en présence du contre ion Cl^- , montre que très peu de différences apparaissent entre les différentes grandeurs. En effet, les valeurs des énergies d'hydratation des cations, $H_{C^+/W}$, dans l'eau pure ou en présence de Cl^- sont très proches. Les mêmes observations peuvent être effectuées pour les valeurs des énergies d'interaction entre les cations et les molécules d'eau coordonnées, H_{C^+/W_CN} . Les nombres de coordinations, les distances cation / molécules d'eau coordonnées ainsi que les géométries de cluster d'eau sont identiques, avec ou sans l'anion Cl^- . Ainsi, les propriétés d'hydratation des cations monovalents ne dépendent pas de Cl^- , elles sont « anion-indépendantes ».

Les propriétés d'hydratation des cations divalents en présence de Cl⁻ sont synthétisées dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Propriétés d'hydratation des cations divalents, avec Cl⁻ et dans l'eau pure obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau où la dissociation du sel est complète
- $r_{hydraté} C^+$: rayon hydraté du cation de l'électrolyte
- $H_{C^+/W_{moy}}$: énergie d'hydratation du cation
- $H_{C^+/W_{CN}}$: énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{C^+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées.
- **Géométrie** : Géométrie du cluster de molécules d'eau coordonnées au cation.

		MgCl ₂	CaCl ₂
		(N _w =20)	(N _w =32)
r_{hydraté} C⁺ (Å)		0,070	1,103
H_{C⁺/W_{moy}} (kJ/mol)	Avec A ⁻	-1840	-1750
	Eau pure	-2150	-1650
H_{C⁺/W_{CN}} (kJ/mol)	Avec A ⁻	-1530	-1330
	Eau pure	-1530	-1330
CN	Avec A ⁻	6	8
		<i>6</i>	<i>10</i> [148]
			<i>9</i> [149]
	Eau pure	6	8
d_{C⁺/W} (Å)	Avec A ⁻	2,11-2,12	2,52-2,53
			<i>2,39</i> [149]
	Eau pure	1,95-2,12	2,42-2,52
Géométrie	Avec A ⁻	Octa.	Carrée
		<i>Octa.</i> [136]	Antiprismatiq.
	Eau pure	Octa.	Carrée
			Antiprismatiq.

Les valeurs des nombres de coordinations, ainsi que la structure du cluster d'eau autour des cations (Tableau IV-8), concordent avec celles d'autres études, obtenues par simulation [136,148,149]. La distance Ca²⁺ / molécules d'eau coordonnées, de la présente étude (2,52 à 2,53 Å), comparée à celle d'autres travaux (2,39 Å issus de [149]), fait apparaître une légère différence.

Les résultats reportés dans le Tableau IV-8 montrent que l'énergie d'hydratation de Mg²⁺, H_{C⁺/W}, est moins élevée en présence de Cl⁻ (-1840 kJ.mol⁻¹) que dans l'eau (-2150 kJ.mol⁻¹). A l'inverse, l'énergie d'hydratation de Ca²⁺, est moins élevée dans l'eau (-1650 kJ.mol⁻¹) qu'en présence de Cl⁻ (-1750 kJ.mol⁻¹). Ces différences de comportement peuvent être reliées au nombre de molécules d'eau nécessaires à la dissociation complète

des sels. En effet, la dissociation complète de $MgCl_2$ nécessite la présence de 20 molécules d'eau tandis que celle de $CaCl_2$ en nécessite 32. Par ailleurs, comme mentionné précédemment, contrairement aux monovalents, les cations divalents interagissent avec les molécules d'eau situées au-delà de la couche d'hydratation qui lui est coordonnée. Par conséquent, du fait d'un plus grand nombre de molécules d'eau dans le système, l'énergie d'hydratation de Ca^{2+} , en présence de Cl^- , est plus élevée que dans l'eau.

La couche de molécules d'eau coordonnées aux cations divalents, caractérisée par le CN , d , et $H_{C+/W-CN}$ et la géométrie du cluster d'eau, n'est pas impactée par la présence des anions en solution. Ce qui est même remarquable, c'est que les valeurs de $H_{C+/W-CN}$, sont identiques avec anion en solution ou dans l'eau pure. Les interactions entre les cations divalents et la première couche de coordinations du cation sont fortes et sont majoritaires en présence de Cl^- (entre 75 et 85% de l'énergie d'hydratation). Ainsi, les propriétés d'hydratation de la couche d'eau coordonnée aux cations divalents ne dépendent pas de la présence du contre-ion Cl^- , elles sont « anion-indépendantes ».

Les résultats concernant les propriétés d'hydratation de Mg^{2+} en présence de SO_4^{2-} sont reportés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Propriétés d'hydratation de Mg^{2+} , avec SO_4^{2-} et dans l'eau pure, obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_W : nombre de molécules d'eau où la dissociation du sel est complète
- $H_{C+/W moy}$: énergie d'hydratation du cation
- $H_{C+/W-CN}$: énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{C+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées.
- Géométrie : Géométrie du cluster de molécules d'eau coordonnées au cation.

		MgSO₄
		(N _w =25)
H_{C+/W moy} (kJ.mol⁻¹)	Avec A ⁻	-1970
	Eau pure	-2260
H_{C+/W-CN} (kJ.mol⁻¹)	Avec A ⁻	-1460
	Eau pure	-1530
CN	Avec A ⁻	6
		6 [150]
d (Å)	Avec A ⁻	2,11
		2,06 [23]
	Eau pure	2,10
	Géométrie	Avec A ⁻
		Octa. [23]
	Eau pure	Octa.

Les valeurs obtenues dans la présente étude concordent avec les valeurs expérimentales (diffraction de neutrons) publiées dans [23], que ce soient le nombre de coordinations, la distance $Mg^{2+}/$ molécules d'eau coordonnées ou encore la géométrie du réseau d'eau de la première sphère d'hydratation coordonnées au cation.

De même qu'en présence de Cl^- , la sphère d'hydratation coordonnée à Mg^{2+} , en présence de SO_4^{2-} , est peu impactée par la présence de sulfate. En effet, les énergies d'interaction entre Mg^{2+} et ses molécules d'eau coordonnées sont très proches (-1460 $kJ.mol^{-1}$ avec SO_4^{2-} et -1530 $kJ.mol^{-1}$ dans l'eau pure). Par ailleurs, un nombre de coordinations de 6 pour Mg^{2+} est obtenu avec ou sans SO_4^{2-} ; la distance entre l'ion et les molécules d'eau coordonnées n'est pas impactée par la présence de l'anion et la géométrie du cluster d'eau est toujours de type octaédrique. Les propriétés d'hydratation de la première sphère d'hydratation de Mg^{2+} ne dépendent pas de SO_4^{2-} .

Les propriétés d'hydratation de l'ion Cl^- en présence des cations monovalents et divalents sont reportées dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Propriétés d'hydratation de Cl^- en présence des cations monovalents et divalents, et dans l'eau pure obtenues par mécanique quantique à 298,15 K.

- N_W : nombre de molécules d'eau où la dissociation du sel est complète
- $H_{A/W}$: énergie d'hydratation de l'anion
- $H_{A/W-CN}$: énergie d'hydratation de l'anion avec les molécules d'eau coordonnées
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{A/W}$: distance entre l'anion et les molécules d'eau coordonnées.

		LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂		CaCl ₂	
		(Nw=13)	(Nw=10)	(Nw=25)	(Nw=20)		(Nw=32)	
					Cl ⁻ (1)	Cl ⁻ (2)	Cl ⁻ (1)	Cl ⁻ (2)
$H_{A/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	Avec C ⁺	-210	-280	-300	-150	-180	-260	-200
	Eau pure				-350			
$H_{A/W-CN}$ (kJ.mol ⁻¹)	Avec C ⁺	-160	-170	-220	-160	-170	-180	-140
	Eau pure				-230			
CN	Avec C ⁺	4	4	5	4	4	4	3
	Eau pure				5			
$d_{A/W}$ (Å)	Avec C ⁺	2,22	2,21	2,32	2,18	2,21	2,15	2,08
	Eau pure				2,30-2,49			

L'ensemble des grandeurs présentées dans le Tableau IV-10 montre que la présence des cations influe l'hydratation de l'ion Cl^- et provoque une baisse de son énergie d'hydratation. Par exemple, l'énergie d'hydratation de Cl^- qui est de -350 kJ.mol^{-1} dans l'eau pure, descend à -200 kJ.mol^{-1} , en présence d'un cation monovalent comme Li^+ . Autre exemple, l'énergie d'hydratation de Cl^- descend à -150 kJ.mol^{-1} , en présence d'un cation divalent comme Mg^{2+} .

L'énergie d'hydratation de Cl^- , en présence des cations, suit la séquence suivante (Tableau IV-10) : $\text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$. Ce qui signifie que l'ion Cl^- est davantage lié aux molécules d'eau en présence de K^+ , qu'en présence de Mg^{2+} . La diminution de l'énergie d'hydratation est d'autant plus forte que le cation de l'électrolyte est fortement hydraté. Mg^{2+} , d'une énergie d'hydratation de $-2260 \text{ kJ.mol}^{-1}$, attire fortement les molécules d'eau, comparé à K^+ , dont l'énergie d'hydratation est de -390 kJ.mol^{-1} . En conséquence, l'énergie d'hydratation de Cl^- , en présence de Mg^{2+} , diminue plus fortement qu'en présence de K^+ .

La baisse de l'énergie d'hydratation de Cl^- , en présence de cations, provoque une diminution de son nombre de coordinations (5 dans l'eau pure et, entre 3 et 5 en présence de cations). Les molécules d'eau coordonnées à Cl^- , sont plus proches de l'anion en présence de cations, que dans l'eau. En effet, des distances anions / molécules d'eau, comprises entre $2,30$ et $2,49 \text{ \AA}$, sont mesurables dans l'eau, et, en présence de cations, ces valeurs ne sont plus que comprises entre $2,08$ et $2,32 \text{ \AA}$. Les molécules d'eau coordonnées à Cl^- sont encore plus proches en présence de cations divalents ($d_{\text{A-/W}}$ comprise entre $2,08$ et $2,21 \text{ \AA}$), qu'en présence de monovalents ($d_{\text{A-/W}}$ comprise entre $2,21$ à $2,32 \text{ \AA}$).

Les propriétés d'hydratation de SO_4^{2-} en présence de Mg^{2+} sont présentées dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Propriétés d'hydratation de SO_4^{2-} en présence de Mg^{2+} et dans l'eau pure, obtenues par mécanique quantique à 298,15 K.

- N_W : nombre de molécules d'eau où la dissociation du sel est complète
- $H_{A-/W}$: énergie d'hydratation de l'anion
- $H_{A-/W-CN}$: énergie d'hydratation de l'anion avec les molécules d'eau coordonnées
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $d_{A-/W}$: distance entre l'anion et les molécules d'eau coordonnées.

		MgSO₄
		($N_W=25$)
H_{A-/W} (kJ.mol⁻¹)	Avec C ⁺	-990
	Eau pure	-1330
H_{A-/W-CN} (kJ.mol⁻¹)	Avec C ⁺	-750
	Seul	-1330
CN	Avec C ⁺	11
	Eau pure	9
d (Å)	Avec C ⁺	1,81-1,85
	Eau pure	1,81-1,91

Les résultats indiquent que la présence de Mg^{2+} induit une baisse de l'énergie d'hydratation de SO_4^{2-} , dont l'énergie d'hydratation évolue de $-1330 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans l'eau à -990 kJ.mol^{-1} en présence de Mg^{2+} . Les mêmes remarques que précédemment peuvent être effectuées. Mg^{2+} possèdent une énergie d'hydratation deux fois plus importante que celle de SO_4^{2-} ($-2260 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $-1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les molécules d'eau sont donc plus attirées par Mg^{2+} que SO_4^{2-} , ce qui induit une baisse de l'énergie d'hydratation de SO_4^{2-} .

Toutefois, la baisse de l'énergie d'hydratation de SO_4^{2-} , de l'ordre de 30% en présence de Mg^{2+} est moins importante que la baisse de l'énergie d'hydratation de Cl^- en présence de Mg^{2+} , de l'ordre de 60% (Tableau IV-10). Ces résultats sont liés à la plus forte tendance de SO_4^{2-} à attirer les molécules d'eau, comparée à Cl^- ($H_{A-/W}(\text{SO}_4^{2-})$: $-1330 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $H_{A-/W}(\text{Cl}^-)$: -350 kJ.mol^{-1})

Ainsi, les propriétés d'hydratation des anions dépendent du cation de l'électrolyte.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les calculs de mécanique quantique ont été utilisés pour déterminer les propriétés d'hydratation d'ion, sans contre-ion, dans l'eau pure. Ces calculs ont permis de déterminer l'énergie d'hydratation des ions, leur nombre de coordinations, et la structure du cluster d'eau coordonnée aux ions. Cette approche a été validée par comparaison de certaines propriétés d'hydratation, fournies par la littérature. Il a été montré que l'énergie d'interaction entre les ions divalents et l'eau est plus forte que celle des ions monovalents. Concernant les cations, pour une valence donnée, les résultats montrent que l'énergie d'hydratation des cations augmente quand leur taille diminue. A l'inverse, le nombre de coordinations augmente avec la taille des cations, pour une valence fixée.

Le travail effectué dans la seconde partie de ce chapitre a permis d'évaluer les propriétés d'hydratation des espèces dans des systèmes contenant l'ion, le contre-ion et l'eau. La méthodologie développée à partir de la décomposition de l'énergie totale du système ion / contre-ion / eau a permis d'évaluer les interactions entre les espèces dans des systèmes complexes. L'approche mise en œuvre a été validée par comparaison de données issues de la bibliographie.

Il a été mis en évidence que la présence d'un anion n'engendre pas de modification structurelle et énergétique de l'hydratation du cation. Les propriétés d'hydratation des cations sont « anion-indépendantes ». A l'inverse, les propriétés d'hydratation de l'anion dépendent du cation de l'électrolyte. En présence d'un cation, dont l'énergie d'hydratation est plus forte que celle de l'anion, l'énergie d'hydratation de l'anion diminue.

CHAPITRE V :
Phénomènes d'hydratation dans les
systèmes sucre / électrolyte à l'échelle
moléculaire

Chapitre V : Phénomènes d'hydratation dans les systèmes sucre / électrolyte à l'échelle moléculaire

Le chapitre précédent a permis de caractériser les interactions ion / eau des ions seuls dans l'eau pure et en présence d'un contre-ion. Outre la détermination des propriétés d'hydratation des ions, les résultats ont montré que la présence d'un anion en solution a peu d'impact sur les propriétés d'hydratation des cations.

L'objectif de ce chapitre consiste maintenant à étudier les interactions dans les systèmes sucre / ion / eau à l'échelle moléculaire. L'approche envisagée est basée sur l'étude de systèmes de complexité croissante. Ainsi, dans un premier temps, les propriétés d'hydratation des sucres sont caractérisées dans l'eau. Dans un second temps, les interactions sont évaluées dans des systèmes sucre / cation / eau et comparées aux résultats obtenus dans les systèmes sucre / eau. Enfin les propriétés d'hydratation sont étudiées dans les systèmes sucre / électrolyte / eau et comparées aux résultats précédemment obtenus.

I. Etude des systèmes sucre / eau

I.1 Méthodologie

Les calculs de mécanique quantique sont réalisés pour 3 sucres : le xylose, le glucose et le saccharose. Les structures initiales choisies, pour les calculs d'optimisation, sont les formes prédominantes dans l'eau, formes isomériques β du xylose et du glucose [151]. Le saccharose est un disaccharide formé d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose reliées par une liaison osidique.

Comme précédemment, il est considéré que l'énergie totale du système H_{Tot} provient de la contribution de l'énergie du sucre, H_S , de l'eau, H_W , et de l'énergie d'interaction sucre / eau, i.e. l'énergie d'hydratation du sucre, $H_{S/W}$. Ainsi l'énergie totale s'écrit :

$$H_{Tot} = H_S + H_W + H_{S/W} \quad (V-1)$$

A l'instar de l'étude des propriétés des ions en solution aqueuse (Chapitre IV), l'étude des propriétés d'hydratation des sucres est réalisée par une approche incrémentale. Les calculs des différents termes sont effectués pour chaque molécule d'eau ajoutée au système. Comme expliqué précédemment, les contributions des espèces, H_S et H_W , sont calculées en isolant puis en gelant la structure de chacune des espèces. Le terme d'interaction binaire $H_{S/W}$ est ensuite déduit de l'équation (V-1).

Les groupements hydroxyles (-OH) et éther-oxydes (-O-) des sucres interagissent préférentiellement avec les molécules d'eau. Chaque groupement hydroxyle peut participer jusqu'à 3 liaisons hydrogènes et les oxygènes intra cycliques peuvent, quant à eux, participer à 2 liaisons hydrogènes [152]. Les calculs d'optimisation énergétique sont ainsi effectués en ajoutant une à une les molécules d'eau autour des groupements hydroxyles et éther-oxydes des sucres.

Les trois conditions, permettant de considérer que la couche d'hydratation coordonnée au sucre est complète, sont identiques à celles décrites précédemment pour les systèmes ion / eau :

- La dérivée de l'énergie d'hydratation du sucre par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive,
- L'énergie d'hydratation du sucre atteint un plateau,
- Le nombre de coordinations du sucre se stabilise.

Comme pour l'étude des propriétés d'hydratation des ions, les propriétés d'hydratation des sucres sont caractérisées par : (i) le nombre de coordinations, CN , (ii) la distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées, $d_{S/W}$, (iii) l'énergie

d'hydratation du sucre calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau, $H_{S/W moy}$, et (iv) l'énergie correspondante aux molécules d'eau coordonnées, calculée à partir de la moyenne des valeurs obtenues au plateau, $H_{S/W-CN moy}$.

1.2 Propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau

Dans le Tableau V-1, sont reportées les valeurs des nombres de coordinations, CN , du xylose, son énergie d'hydratation, $H_{S/W}$ et sa dérivée, $dH_{S/W}/dN_W$, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, N_W . La distance moyenne entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées, $d_{S/W}$, est également indiquée. Ces valeurs sont données lorsque l'énergie d'hydratation du sucre est stable. L'évolution de l'énergie d'hydratation du xylose, et de sa dérivée, en fonction du nombre de molécules d'eau, sont représentées sur la Figure V-1. L'évolution de l'énergie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées est également reportée.

La Figure V-1 montre que lorsque les 8 premières molécules d'eau sont ajoutées dans le système, la variation de l'énergie d'hydratation du xylose est très élevée. L'hydratation du sucre n'est pas stable et la couche de molécules d'eau coordonnées au sucre n'est pas complète. La dérivée de l'énergie d'hydratation du xylose par rapport au nombre de molécules d'eau change de signe lorsque la 9^{ème} molécule d'eau est ajoutée dans le système (Tableau V-1). A partir de la 9^{ème} molécule d'eau, un plateau énergétique est atteint et les molécules d'eau ajoutées structurent le réseau d'eau. La valeur de la dérivée de l'énergie d'hydratation diminue, en accord avec l'apparition de la première couche d'hydratation complète. Enfin, au plateau, le nombre de coordinations du xylose est stable, compris entre 7 et 8 molécules d'eau (Tableau V-1). Plus précisément, 8 molécules d'eau coordonnent majoritairement le xylose, à une distance comprise entre 1,78 et 1,94 Å du sucre. L'énergie d'hydratation du xylose, correspondant à la valeur de l'énergie moyenne obtenue au plateau, est de -270 kJ.mol⁻¹.

Les valeurs des énergies d'hydratation apportées par la première couche ($H_{S/W moy} = -270$ kJ.mol⁻¹) et par les molécules d'eau coordonnées au xylose ($H_{S/W-CN moy} = -230$ kJ.mol⁻¹) sont proches. Ainsi, l'énergie apportée par les 8 molécules d'eau coordonnées au xylose représente 85% de l'énergie d'hydratation de la première couche d'hydratation.

Un second plateau énergétique est atteint vers -350 kJ.mol⁻¹. Ce plateau correspond à la formation de la seconde couche d'hydratation du xylose. Lorsque la seconde couche se structure, le nombre de coordinations du xylose augmente. En effet, il varie de 8 molécules d'eau, à une distance comprise entre 1,90 Å et 1,94 Å du sucre, à 10 molécules d'eau, à une distance d'environ 1,78 Å. L'apparition de la seconde couche d'hydratation a un impact sur la structuration de la première couche d'hydratation. En effet, elle entraîne le rapprochement des molécules d'eau autour du sucre et donc une augmentation du nombre de molécules d'eau coordonnées au sucre.

La seconde couche d'hydratation a beaucoup moins d'impact sur la stabilité du xylose que les molécules d'eau coordonnées au sucre. En effet, l'énergie d'hydratation supplémentaire, apportée par la seconde couche de solvation, est d'environ -80 kJ.mol^{-1} , alors que celle de la première représente -270 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs montrent que la stabilité énergétique du xylose est principalement assurée par les molécules d'eau qui lui sont coordonnées.

Tableau V-1 : Propriétés d'hydratation du xylose dans l'eau pure à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations du sucre
- $H_{s/w}$: énergie d'hydratation du sucre
- $dH_{s/w}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation du sucre par rapport à N_w
- $d_{s/w}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées

Xylose				
N_w	CN	$H_{s/w}$ (kJ.mol^{-1})	$dH_{s/w}/dN_w$ ($\text{kJ.mol}^{-1}.N_w^{-1}$)	$d_{s/w}$ (Å)
8	7	-236	-12	1,94
9	8	-236	0	1,92
10	8	-250	-14	1,92
11		-245	5	
12		-275	-30	
13		-282	-8	
14		-276	6	
15	8	-272	5	1,90
16		-271	0	
17		-267	4	
18		-295	-27	
19		-286	9	
20	8	-329	-43	1,78
21	10	-357	-28	
22		-363	-7	

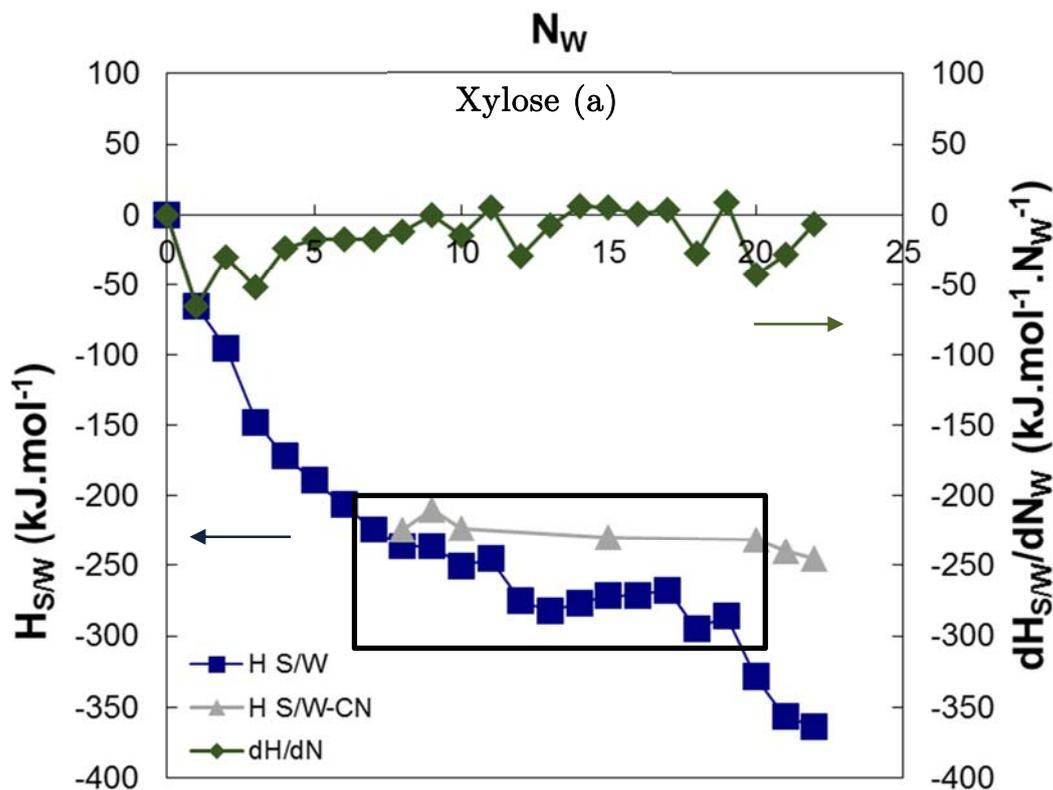


Figure V-1 : Evolution de l'énergie d'hydratation du xylose, $H_{S/W}$, et de sa dérivée $dH_{S/W}/dN_W$ en fonction du nombre de molécules d'eau, N_W , à 298,15 K. $H_{S/W-CN}$: Energie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées.

Dans le Tableau V-2 sont reportées les valeurs caractéristiques de l'hydratation du glucose. L'évolution des énergies d'hydratation du glucose, en fonction du nombre de molécules d'eau, est représentée sur la Figure V-2.

En suivant la même démarche, les résultats indiquent que le glucose compte entre 8 et 10 molécules d'eau coordonnées (majoritairement 9), à une distance comprise entre 1,74 et 1,78 Å du sucre. L'énergie d'hydratation moyenne du glucose est de -370 kJ.mol⁻¹. L'énergie d'hydratation correspondante aux 9 molécules d'eau coordonnées au glucose est de -320 kJ.mol⁻¹, et correspond à 86% de l'énergie de la première couche d'hydratation. La seconde couche d'hydratation, est obtenue pour une énergie de -520 kJ.mol⁻¹, et correspond à une augmentation de -150 kJ.mol⁻¹ par rapport à l'énergie de la première couche. Elle impacte également la structuration de la première couche. En effet, le nombre de coordinations du glucose augmente jusqu'à 12-13 molécules d'eau tandis que la distance sucre / molécules d'eau coordonnées diminue légèrement de 1,78 à 1,73 Å. L'observation de la structure du glucose hydraté montre que le réseau d'eau de la seconde sphère d'hydratation se structure autour des groupements OH des sucres en créant un réseau tétraédrique (Figure V-3). En accord avec la structure de l'eau pure, les oxygènes du sucre créent 2 liaisons hydrogènes avec les hydrogènes de l'eau et les hydrogènes du sucre, une liaison hydrogène avec l'oxygène de l'eau.

Tableau V-2 : Propriétés d'hydratation du glucose dans l'eau pure à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations du sucre
- $H_{S/W}$: énergie d'hydratation du sucre
- $dH_{S/W}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation du sucre par rapport à N_w
- $d_{S/W}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées

Glucose				
N_w	CN	$H_{S/w}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{S/w}/dN_w$ (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	$d_{S/w}$ (Å)
9	8	-349	-13	1,74
10	9	-331	18	1,76
11	9	-354	-23	1,78
12	9	-363	-9	1,77
13	10	-392	-29	1,79
14	9	-397	-5	1,78
15	10	-397	0	1,77
16	10	-409	-12	1,78
17	11	-466	-57	1,75
18	12	-487	-21	1,76
19	13	-524	-37	1,78
20	12	-514	-10	1,77
21	13	-539	-25	1,73
22	13	-539	-25	1,73

Figure V-2 : Evolution de l'énergie d'hydratation du glucose, $H_{S/W}$, et de sa dérivée $dH_{S/W}/dN_w$ en fonction du nombre de molécules d'eau, N_w , à 298,15 K. $H_{S/W,CN}$: Energie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées.

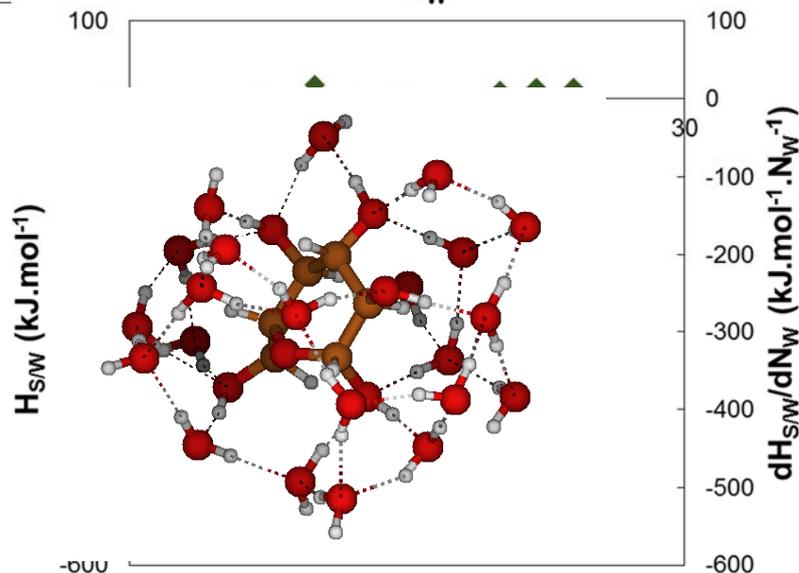


Figure V-3 : hydratée du Glucose - (H₂O)₁₃, N_w=22.

Structure

Les résultats obtenus avec le saccharose sont plus difficiles à exploiter (Tableau V-3 et Figure V-4). En effet, la dérivée de l'énergie d'hydratation du saccharose par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive dès l'ajout de la 11^{ème} molécule d'eau dans le système (Tableau V-3). En outre, un premier plateau étroit est observé autour de -400 kJ.mol⁻¹ (Figure V-4). Cependant, ces conditions ne correspondent pas à la forme du saccharose hydraté la plus stable en raison de l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires, qui disparaissent pour un nombre de molécules d'eau plus élevé dans le système. Ainsi, c'est seulement après l'ajout de la 18^{ème} molécule d'eau, lorsque la dérivée de l'énergie devient de nouveau positive, et qu'un nouveau plateau énergétique plus large est observé, que la couche d'hydratation coordonnée au saccharose est complète. Ce second plateau, atteint pour 14 à 16 molécules d'eau (majoritairement 16) directement coordonnées au sucre et situées à une distance d'environ de 1,86 Å, correspond à une énergie d'hydratation moyenne de -600 kJ.mol⁻¹. L'énergie pour 16 molécules d'eau coordonnées au saccharose, d'une valeur de -550 kJ.mol⁻¹, représente 92 % de l'énergie d'hydratation du sucre.

Tableau V-3 : Propriétés d'hydratation du saccharose dans l'eau pure à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations du sucre
- $H_{S/W}$: énergie d'hydratation du sucre
- $dH_{S/W}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation du sucre par rapport à N_w
- $d_{s/w}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées

Saccharose				
N_w	CN	$H_{S/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{S/W}/dN_w$ (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	$d_{s/w}$ (Å)
18	14	-586	-4	1,87
19	16	-583	3	
20	16	-602	-19	
21	16	-604	-1	1,86
22	16	-616	-12	
23		-582	34	
24		-627	-45	
25		-634	-8	
26		-674	-40	
27		-699	-24	

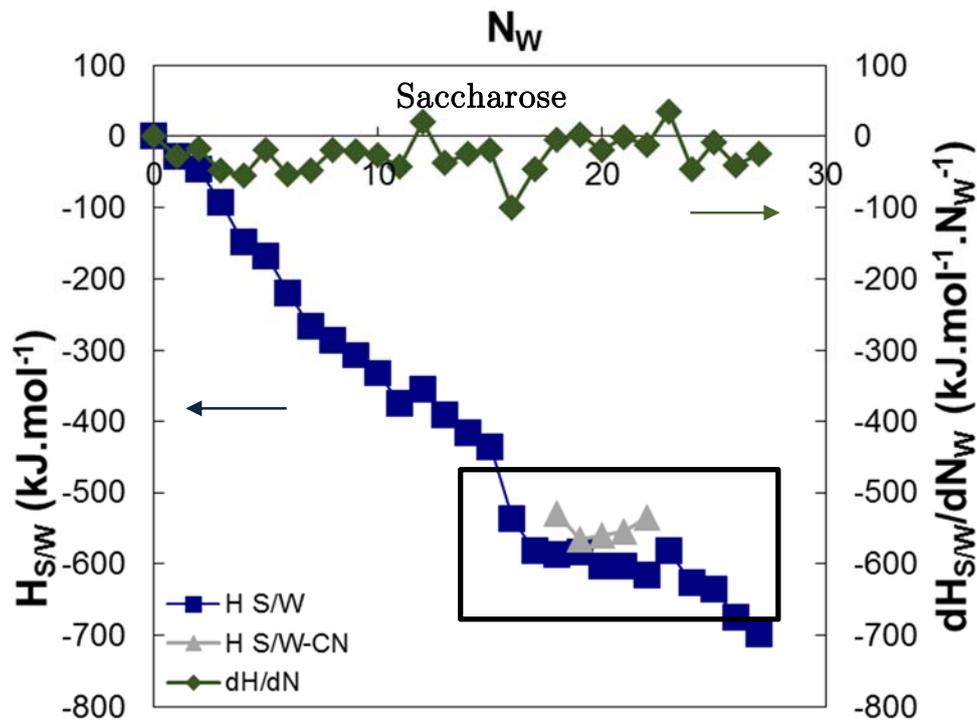


Figure V-4 : Evolution de l'énergie d'hydratation du saccharose, $H_{S/W}$, et de leur dérivée $dH_{S/W}/dN_w$ en fonction du nombre de molécules d'eau, N_w , à 298,15K. $H_{S/W-CN}$: Energie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées.

Les valeurs caractéristiques des propriétés d'hydratation des sucres sont synthétisées dans le Tableau V-4. Des valeurs obtenues au cours d'autres travaux sont également reportées. Comme mentionné dans le Chapitre I, ces valeurs dépendent fortement de la méthode utilisée. Toutefois, l'ordre de grandeur des nombres de coordinations des sucres obtenus au cours de ce travail est tout à fait cohérent avec les résultats rapportés dans la littérature. A notre connaissance, une seule étude, basée sur des mesures de compressibilité, reporte les valeurs des nombres d'hydratation des 3 sucres [40]. Les valeurs des nombres d'hydratation du glucose et du saccharose ont été par ailleurs reportées par Mathlouthi et al., à partir de mesures de viscosité [42], d'autres valeurs pour le saccharose ont été obtenues par des mesures acoustiques et ultrasonores [43]. Bien que les méthodes mises en œuvre soient différentes, les valeurs des nombres de coordinations sont très proches de celles obtenues au cours de la présente étude par mécanique quantique.

Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'hydratation du glucose, obtenue au cours d'une autre étude utilisant la même approche [142], est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue dans nos travaux. La différence peut s'expliquer par les conditions de température utilisées. Pour l'étude antérieure, l'énergie d'hydratation du glucose a été calculée à partir de l'énergie interne du système à 0 K, tandis que dans la présente étude, elle a été calculée à partir de l'enthalpie à 298,15 K.

Tableau V-4 : Propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau pure à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations du sucre
- $d_{S/W}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées
- $H_{S/W \text{ moy}}$ et $H_{S/W-CN \text{ moy}}$: énergie d'hydratation du sucre et énergie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées
- $H_{S/W-CN \text{ moy}}/N_W$: énergie d'interaction du sucre, par molécule d'eau coordonnée
- $nb \text{ grts hydrophiles}$: nombre de groupements hydrophiles contenu du sucre
- $H_{S/W \text{ moy}}/grt \text{ O}$: énergie d'hydratation par groupement hydrophile du sucre

	Xylose	Glucose	Saccharose
CN	7- <u>8</u> 6,8 [40]	8-10 (plutôt <u>9</u>) 3,01 [42] 8,4 [40]	14- <u>16</u> 6,14 [42] 13,9 [40] 13,8 ;14,1[43]
$d_{S/W}$ (Å)	1,92-1,94	1,74-1,79	1,86-1,87
$H_{S/W \text{ moy}}$ (kJ.mol⁻¹)	-270	-370 -424 [142]	-600
$H_{S/W-CN \text{ moy}}$ (kJ.mol⁻¹)	-230	-320	-550
$H_{S/W-CN \text{ moy}}/N_W$ (kJ.mol⁻¹. N_W⁻¹)	-29	-36	-35
nb grts hydrophiles	5	6	11
$H_{S/W \text{ moy}}/grt \text{ O}$ (kJ.mol⁻¹.grt O⁻¹)	-54	-62	-55

Nous pouvons remarquer que le nombre de coordinations des sucres et leur énergie d'hydratation augmentent selon la taille du sucre, suivant la séquence suivante :

$$\text{Xylose} < \text{Glucose} < \text{Saccharose}$$

Cette séquence s'explique par le nombre de groupements hydrophiles de chacun des sucres. En effet, en considérant que le xylose comporte 4-OH et 1-O-, le glucose 5-OH et 1-O- et enfin le saccharose 8-OH et 3-O-, les valeurs des nombres de coordinations et des énergies d'hydratation sont en accord avec le nombre de liaisons hydrogènes que sont capables de former les sucres avec l'eau.

Le rapport, entre l'énergie d'hydratation des sucres et le nombre de molécules d'eau coordonnées, $H_{S/W-CN \text{ moy}}/N_W$, montre que les valeurs obtenues pour chacun des sucres sont proches et comprises entre -29 et -36 kJ.mol⁻¹ (Tableau V-4). Ces valeurs, en accord avec l'énergie d'une liaison hydrogène comprise entre -8 et -40 kJ.mol⁻¹, confirment la nature des interactions sucre / eau [88].

Par ailleurs, il est important de souligner, que les valeurs du rapport entre les énergies d'hydratation du sucre et le nombre de groupements hydrophiles, sont également très proches. Ainsi, quel que soit le sucre, chaque groupement hydrophile (-O- et -OH) interagit avec l'eau, avec une énergie située entre -54 et -62 kJ.mol⁻¹ (Tableau V-4). Par

conséquent, nous pouvons conclure que la nature du sucre a peu d'impact sur la valeur de l'énergie d'hydratation rapportée au nombre de groupements hydrophiles du sucre.

En résumé, l'étude des propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau à l'échelle moléculaire montre que le nombre de coordinations des sucres, défini comme le nombre de molécules d'eau directement liées au sucre, ainsi que l'énergie d'hydratation des sucres, augmentent avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre. Par ailleurs, les valeurs du rapport entre l'énergie d'hydratation et le nombre de coordinations sont identiques pour chacun des sucres et sont en accord avec l'énergie d'une liaison hydrogène. Enfin, les valeurs des énergies d'hydratation des sucres rapportées au nombre de groupements hydrophiles sont similaires quel que soit le sucre considéré.

II. Etude des systèmes sucre / cation / eau

II.1 Méthodologie

Dans cette partie, les calculs de mécanique quantique sont utilisés pour étudier les interactions entre les espèces dans des systèmes plus complexes contenant le sucre, le cation et l'eau.

Les différents cations monovalents et divalents, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , sont ajoutés près de l'oxygène central des sucres (éther-oxyde pour le glucose et le xylose, oxygène de la liaison osidique pour le saccharose). Un calcul préliminaire d'optimisation énergétique de la structure [Sucre+Cation] est effectué. Ensuite, les calculs sont effectués en ajoutant une à une les molécules d'eau autour de la dernière structure optimisée.

Afin d'étudier l'impact de la position initiale du cation par rapport au sucre, d'autres positions initiales des cations sont également évaluées.

Comme précédemment, il est considéré que l'énergie totale du système, H_{Tot} , provient de la contribution de l'énergie de chaque espèce, de l'énergie d'interaction des espèces prises deux à deux, et enfin de l'énergie d'interaction entre les 3 espèces, correspondant au terme d'interaction ternaire. Ainsi l'énergie totale s'écrit:

$$H_{Tot} = H_S + H_{C+} + H_W + H_{S/C+} + H_{C+/W} + H_{S/W} + H_{S/C+/W} \quad (\text{V-2})$$

Avec :

- H_S : énergie du sucre
- H_{C+} : énergie du cation
- H_W : énergie du réseau d'eau
- $H_{S/C+}$: énergie d'interaction sucre / cation
- $H_{S/W}$: énergie d'interaction sucre / eau, i.e. énergie d'hydratation du sucre en présence de cation
- $H_{C+/W}$: énergie d'interaction cation / eau, i.e. énergie d'hydratation du cation en présence de sucre
- $H_{S/C+/W}$: énergie d'interaction ternaire sucre / cation / eau

Les trois conditions, permettant de considérer que la couche d'hydratation coordonnée à l'espèce (sucre ou cation) est complète, sont identiques à celles décrites précédemment (§ I.1).

L'énergie d'interaction sucre / cation est considérée comme stable sur une gamme de molécules d'eau si :

- L'énergie d'hydratation du sucre et du cation sont stables,
- L'énergie d'interaction sucre / cation atteint un plateau.

Comme précédemment expliqué, les calculs des différents termes sont effectués pour chaque molécule d'eau ajoutée dans le système (partie 2.1, Chapitre IV). Le terme d'interaction ternaire est déduit de l'équation (V-2).

II.2 Application au système glucose / Na⁺ / H₂O

Pour illustrer la démarche, l'exemple du système glucose / Na⁺ / H₂O est détaillé dans cette partie.

La géométrie initiale est la suivante : l'ion Na⁺ est placé près de l'éther-oxyde du cycle du glucose, entre les deux groupements hydroxydes axiaux (Figure V- 5).

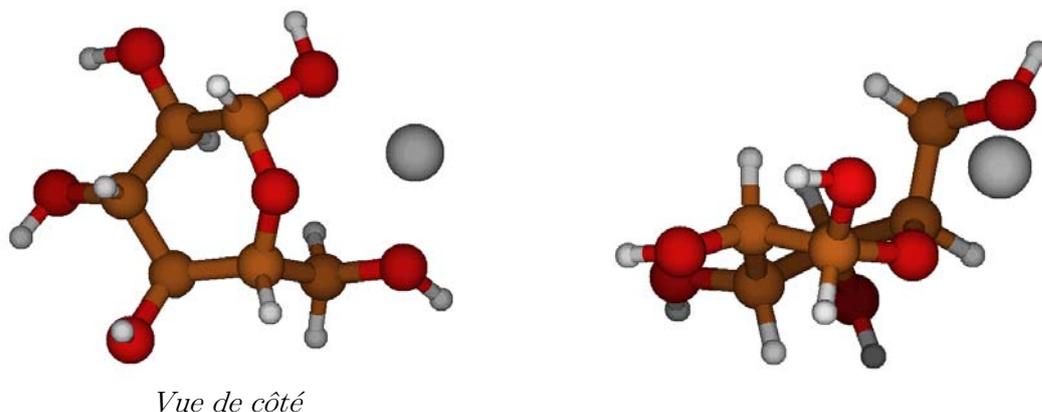


Figure V-5 : Position initiale de Na⁺ par rapport au Glucose.

Les molécules d'eau sont ensuite ajoutées une à une autour du glucose et de Na⁺ et les énergies d'interaction en solution sont déterminées pour chaque molécule d'eau ajoutée.

II.2.1 Interactions binaires

II.2.1.1 Interactions glucose / H₂O

Les valeurs caractéristiques des propriétés d'hydratation du glucose en présence de Na⁺ sont reportées dans le Tableau V-5.

L'évolution de l'énergie d'hydratation du glucose et de sa dérivée, ainsi que l'évolution de l'énergie d'interaction entre le glucose et les molécules d'eau coordonnées, en présence de Na⁺, sont représentées sur la Figure V-6, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système.

La dérivée de l'énergie d'hydratation du glucose par rapport au nombre de molécules d'eau devient positive dès la 11^{ème} molécule d'eau ajoutée. Cependant l'énergie d'hydratation du glucose n'est pas stable puisque dès la 12^{ème} molécule d'eau ajoutée, l'énergie d'hydratation rediminue fortement. Ainsi, la couche de molécules d'eau coordonnées au sucre ne peut être considérée comme complète. Ce n'est qu'à partir de la 14^{ème} molécule d'eau que la dérivée redevient positive et qu'un plateau énergétique est atteint. A partir de 14 molécules d'eau dans le système, les valeurs du nombre de coordinations du sucre sont stables, la couche de molécules d'eau coordonnées est alors complète (Tableau V-5).

En présence de Na⁺, l'énergie d'hydratation du glucose est de -300 kJ.mol⁻¹. Le glucose possède ainsi majoritairement 9 molécules d'eau situées à une distance comprise entre 1,75 et 1,87 Å. L'énergie d'interaction entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées est de -240 kJ.mol⁻¹, ce qui représente près de 87% de l'énergie d'hydratation de la première couche d'hydratation.

L'influence de la présence de Na⁺, sur l'hydratation du sucre, est mise en évidence en comparant l'énergie d'hydratation du glucose avec et sans Na⁺. Nous pouvons observer que l'énergie d'hydratation du sucre diminue de -370 kJ.mol⁻¹ dans l'eau pure, à -300 kJ.mol⁻¹ en présence du cation. Ainsi, la présence de Na⁺ réduit les interactions sucre / eau de 70 kJ.mol⁻¹. Cette diminution des interactions sucre / eau entraîne la déshydratation du glucose.

Tableau V-5 : Propriétés d'hydratation du glucose en présence de Na^+ à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations du sucre
- $H_{S/W}$: énergie d'hydratation du sucre
- $dH_{S/W}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation du sucre par rapport à N_w
- $d_{S/W}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées.

N_w	CN	$H_{S/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{S/W}/dN_w$ (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	$d_{S/W}$ (Å)
14	9	-311	-17	1,78
15	9	-299	12	1,87
16	9	-297	3	1,82
18	9	-282	7	1,78
19	9	-283	-1	1,75
20	9	-288	-5	1,79
21	9	-311	-23	1,80
22	9	-295	16	1,78
23	8	-305	-10	1,75
24	8	-307	-2	1,75
25	9	-353	-46	1,79
26		-366	-13	
27		-424	-59	
28		-428	-3	

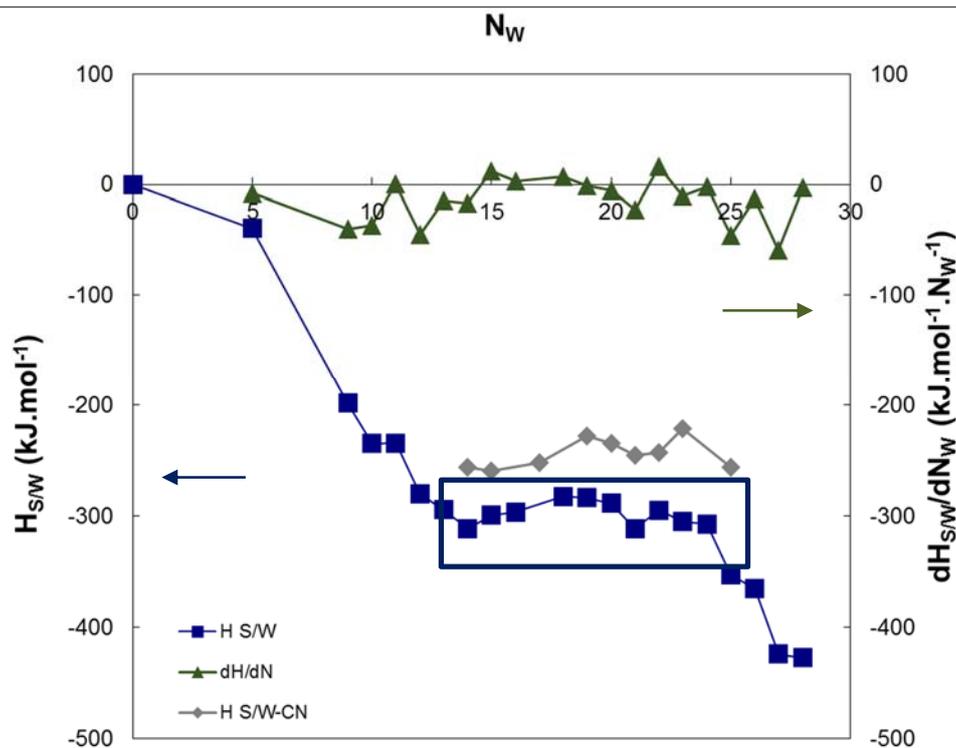


Figure V-6 : Evolution de l'énergie d'hydratation $H_{S/W}$ du glucose et de sa dérivée, dH/dN , en fonction du nombre de molécules d'eau, N_w , à 298,15 K. H_{S/W_CN} : Energie d'hydratation du sucre avec les molécules coordonnées. Système Glucose / Na^+ / H_2O .

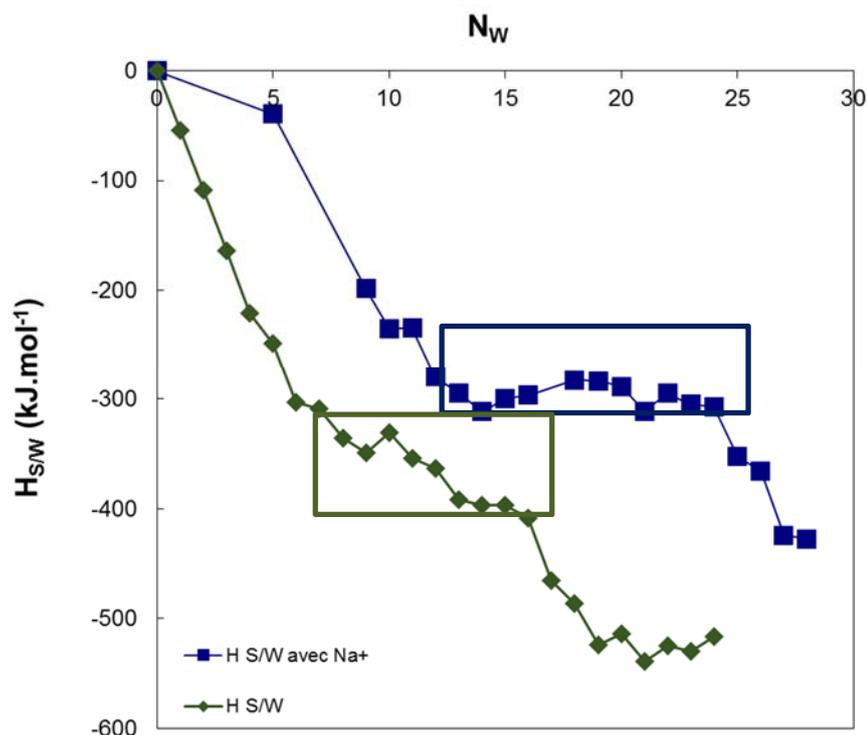


Figure V-7 : Evolution de l'énergie d'hydratation du glucose, $H_{S/W}$, dans l'eau pure et avec Na^+ , à 298,15K, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, N_W , à 298,15 K.

En ce qui concerne l'énergie d'hydratation du glucose avec les molécules d'eau coordonnées, elle varie de -320 kJ.mol^{-1} , dans l'eau pure, à -240 kJ.mol^{-1} , en présence de Na^+ . Cette diminution de 80 kJ.mol^{-1} est proche de la perte de 70 kJ.mol^{-1} précédemment observé sur l'énergie d'hydratation de la première couche.

Par ailleurs, dans l'eau pure, il a été montré que la seconde couche d'hydratation du glucose stabilise le sucre en apportant une énergie supplémentaire de 150 kJ.mol^{-1} . En présence de Na^+ , la seconde couche d'hydratation du glucose apporte une énergie de 130 kJ.mol^{-1} (Figure V-7 : variation de -300 kJ.mol^{-1} à -430 kJ.mol^{-1}). Ainsi, l'apport énergétique dû à l'apparition de la seconde couche d'hydratation du glucose est sensiblement identique avec et sans Na^+ .

Par conséquent, la présence de Na^+ impacte essentiellement la première couche d'hydratation du glucose, et a très peu d'influence sur la seconde couche d'hydratation. Le Tableau V-6 résume les principales propriétés d'hydratation du glucose dans l'eau pure et avec Na^+ .

Tableau V-6 : Propriétés d'hydratation du glucose dans l'eau pure et avec Na^+ , à 298,15K.
Avec :

- CN : nombre de coordinations du sucre
- $d_{S/W}$: distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées
- $H_{S/W_{\text{moy}}}$ et $H_{S/W_{\text{CN}_{\text{moy}}}}$: énergie d'hydratation du sucre et énergie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées

	Glucose dans l'eau pure	Glucose avec Na^+
CN	8-10 (plutôt 9)	8-9 (plutôt 9)
$d_{S/W}$ (Å)	1,74-1,78	1.75-1.87
$H_{S/W_{\text{moy}}}$ (kJ.mol ⁻¹)	-370	-300
$H_{S/W_{\text{CN}_{\text{moy}}}}$ (kJ.mol ⁻¹)	-320	-240

Pour résumer, la présence de Na^+ n'induit pas de modification du nombre de coordinations du glucose et entraîne une légère augmentation de la distance moyenne entre le sucre et ses molécules d'eau coordonnées. Par contre, la présence de Na^+ conduit à une diminution de l'énergie d'hydratation du glucose, et impacte principalement l'interaction entre les molécules d'eau coordonnées et le sucre. L'ensemble de ces résultats permet ainsi de montrer et de caractériser la déshydratation du sucre en présence de Na^+ .

II.2.1.2 Interactions Na^+ / H_2O

D'après l'approche développée par Gurney [76], la déshydratation du sucre en présence de Na^+ résulte du recouvrement des couches d'hydratation des deux espèces en interaction (partie I.3.2 du chapitre I). Ainsi, selon cette représentation, l'étude des propriétés d'hydratation des ions en présence de sucre doit permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la déshydratation du sucre.

L'étude de l'hydratation du cation en présence de sucre est identique à celle détaillée précédemment pour le sucre en présence de cation. Les valeurs caractéristiques des propriétés d'hydratation de Na^+ en présence du glucose sont reportées dans le Tableau V-7.

L'évolution de l'énergie d'hydratation de Na^+ , et de sa dérivée, ainsi que l'évolution de l'énergie d'interaction entre le cation et les molécules d'eau coordonnées, en présence du glucose, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, sont représentées sur la Figure V-8.

Tableau V-7 : Propriétés d'hydratation de Na^+ en présence du glucose à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations du cation
- $H_{C+/W}$: énergie d'hydratation du cation
- $dH_{C+/W}/dN_w$: variation de l'énergie d'hydratation du cation par rapport à N_w
- $d_{C+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées

N_w	CN	$H_{C+/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{C+/W}/dN_w$ (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	$d_{C+/W}$ (Å)
9	3	-366	-3	2,28
10	3	-346	20	2,33
11	3	-377	-31	2,31
12	3	-393	-16	2,30
13	3	-387	6	2,40
14	3	-377	10	2,45
15		-449	-72	
16		-431	18	
18		-402	14	
19		-398	5	
20		-438	-41	
21		-462	-24	
22		-413	49	
23		-409	4	
24		-408	1	
25		-415	-7	
26		-420	-5	
27		-424	-4	
28		-428	-3	

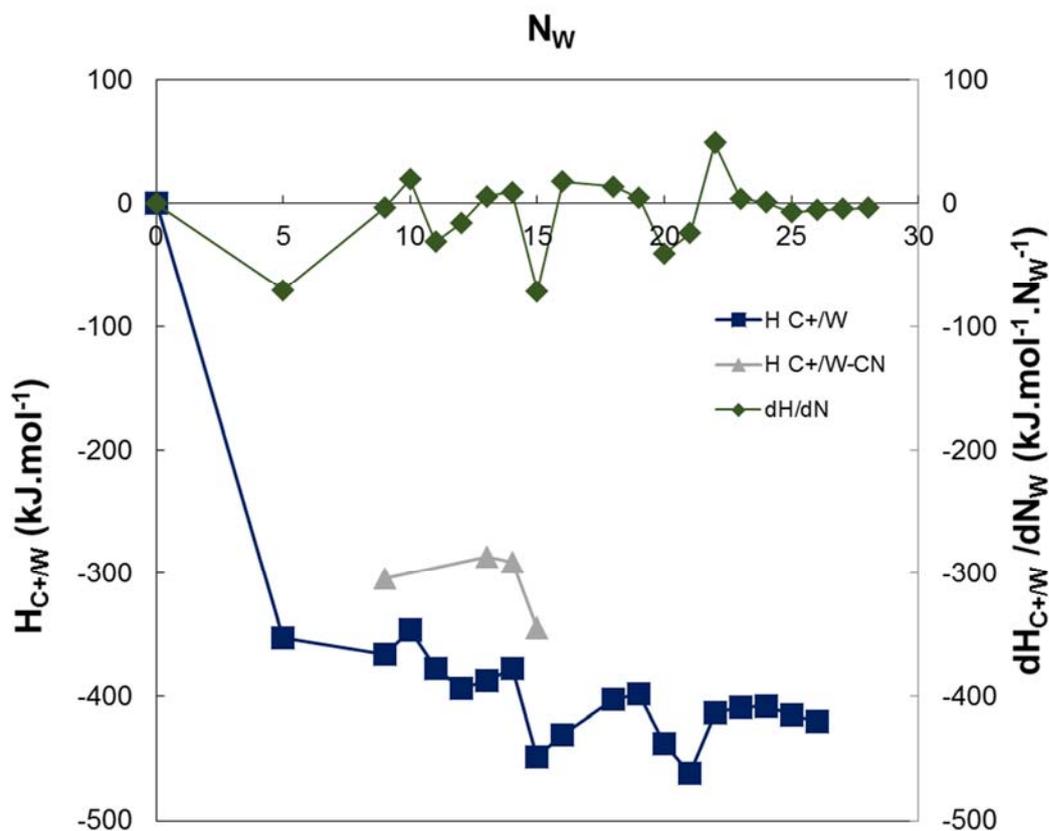


Figure V-8 : Evolution de l'énergie d'hydratation de Na^+ , $H_{C+/W}$, et de sa dérivée, $dH_{C+/W}/dN_W$ en présence de glucose, en fonction du nombre de molécules d'eau, N_W , à 298,15 K. $H_{C+/W-CN}$: Energie d'hydratation de Na^+ avec les molécules d'eau coordonnées.

Lorsque 9 molécules d'eau sont présentes dans le système, la dérivée de l'énergie d'hydratation de Na^+ change de signe, l'énergie d'hydratation atteint un plateau vers -370 kJ.mol^{-1} et le nombre de coordinations de Na^+ , d'une valeur de 3, est constant (Tableau V-7). Les molécules d'eau sont alors situées à une distance comprise entre 2,28 et 2,45 Å. Par ailleurs, l'énergie d'interaction entre le cation et les molécules d'eau qui lui sont coordonnées est de -310 kJ.mol^{-1} , ce qui représente près de 84 % de l'énergie d'hydratation de la première couche d'hydratation du cation.

L'influence de la présence du glucose, sur l'hydratation de Na^+ , est mise en évidence par comparaison de l'énergie d'hydratation de Na^+ , dans l'eau pure et avec glucose (Tableau V-8).

En ce qui concerne la distance entre le cation et les molécules d'eau, les résultats montrent que la présence de glucose n'a pas d'impact sur cette grandeur. Le nombre de coordinations de Na^+ varie de 5 molécules d'eau, dans l'eau, à 3 en présence de glucose. Ainsi, le cation perd 2 molécules d'eau coordonnées en présence du glucose. La présence du glucose induit également une variation de l'énergie d'hydratation de Na^+ qui diminue de -420 kJ.mol^{-1} dans l'eau à -370 kJ.mol^{-1} en présence de glucose. Par conséquent, la

caractérisation des propriétés d'hydratation de Na^+ montre que le cation est également déshydraté en présence de glucose.

Tableau V-8 : Propriétés d'hydratation de Na^+ dans l'eau pure et avec glucose, à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations du cation
- $d_{C+/W}$: distance entre le cation et les molécules d'eau coordonnées
- $H_{C+/W \text{ moy}}$ et $H_{C+/W_CN \text{ moy}}$: énergie d'hydratation du cation et énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées

	Na ⁺ dans l'eau pure	Na ⁺ avec glucose
CN	5	3
$d_{S/W}$ (Å)	2,38-2,49	2,28-2,45
$H_{S/W \text{ moy}}$ (kJ.mol ⁻¹)	-420	-370
$H_{S/W_CN \text{ moy}}$ (kJ.mol ⁻¹)	-420	-310

II.2.1.3 Interactions glucose / Na⁺

L'évolution des énergies d'interaction glucose / Na⁺ en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, représentée sur la Figure V-9, montre que l'énergie d'interaction moyenne entre le glucose et Na⁺ est de l'ordre -180 kJ.mol⁻¹.

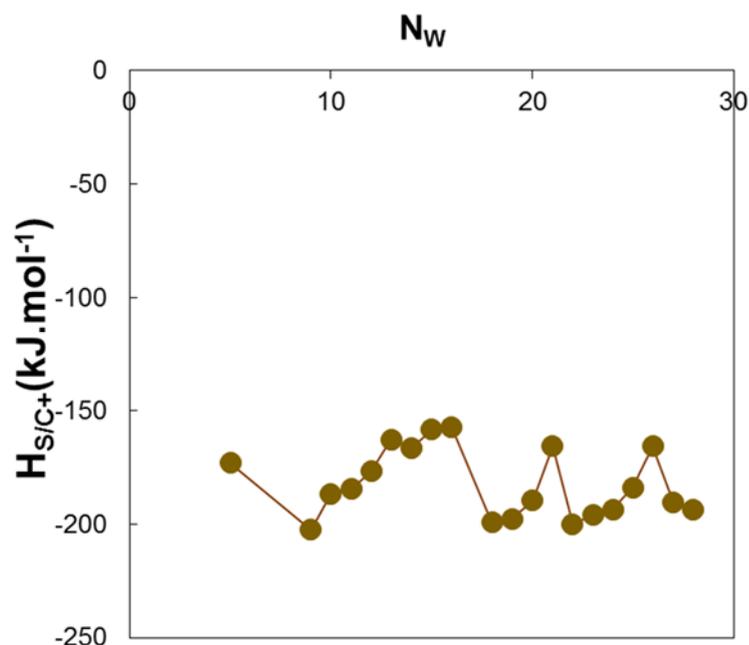


Figure V-9 : Evolution de l'énergie d'interaction glucose / Na⁺, $H_{S/C+}$, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, N_W , à 298,15 K. Système glucose / Na⁺ / H₂O.

A l'instar de l'énergie d'hydratation d'une espèce qui est directement liée au nombre de coordinations, l'énergie d'interaction entre le glucose et l'ion Na^+ est directement liée au nombre d'interactions entre les oxygènes des sucres et le cation. Ainsi, la détermination du nombre d'interactions entre le sucre et le cation est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre ces espèces.

Le cation et le sucre sont considérés en interaction directe, si la distance entre le cation et les atomes d'oxygène (appartenant au sucre) est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des espèces, soit dans le cas du glucose / Na^+ , à une distance inférieure à 3,75 Å. Le nombre d'interactions, $n_{\text{inter } S/C^+}$, ainsi déterminé, est reporté en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Evolution du nombre d'interactions entre le glucose et Na^+ , $n_{\text{inter } S/C^+}$, en fonction du nombre de molécules, N_w , dans le système glucose / Na^+ / H_2O , à 298,15 K.

N_w	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$n_{\text{inter } S/C^+}$	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2	2

Le nombre d'interactions moyen, d'une valeur de 2 pour le système glucose / Na^+ / H_2O , est évaluée lorsque l'énergie d'hydratation du sucre et du cation sont stables, soit entre 9 et 15 molécules. L'énergie d'interaction entre le glucose et Na^+ , ramenée au nombre d'interactions est donc de l'ordre de -90 kJ.mol^{-1} .

II.2.2 Interactions ternaires glucose / Na^+ / H_2O

Les valeurs des énergies d'interaction ternaires, déduites de l'équation (V-2), sont reportées dans le Tableau V-10. Les énergies d'interaction ternaires sont de l'ordre 50 kJ.mol^{-1} . Des valeurs positives d'énergie d'interaction signifient que ces interactions sont défavorables à la stabilisation du système.

Les valeurs des interactions ternaires sont faibles, comparées à la somme de toutes les interactions, qui sont de l'ordre de $-1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces interactions ternaires ont peu d'impact sur la variation des autres grandeurs énergétiques et peuvent être considérées comme négligeables.

Tableau V-10 : Evolution des interactions ternaires glucose / Na^+ / H_2O , $H_{S/C^+/W}$, en fonction du nombre de molécules d'eau, N_w , à 298,15 K.

N_w	0	5	9	11	12	13	15	16	18	19	20	21	22	23	24	25	27
$H_{S/C^+/W}$ (kJ.mol^{-1})	0	45	53	35	32	26	29	24	56	54	62	57	57	56	51	53	54

II.3 Influence de la position initiale du cation

Afin d'étudier l'impact de la position relative du cation par rapport au sucre sur les énergies d'interaction, deux configurations initiales sont évaluées. Dans la première configuration (**configuration 1**), le cation Mg^{2+} est positionné aléatoirement entre deux carbones du cycle du glucose (Figure V-10). Dans la seconde géométrie (**configuration 2**), le cation Mg^{2+} est placé proche de l'oxygène central du cycle du glucose (Figure V-10).

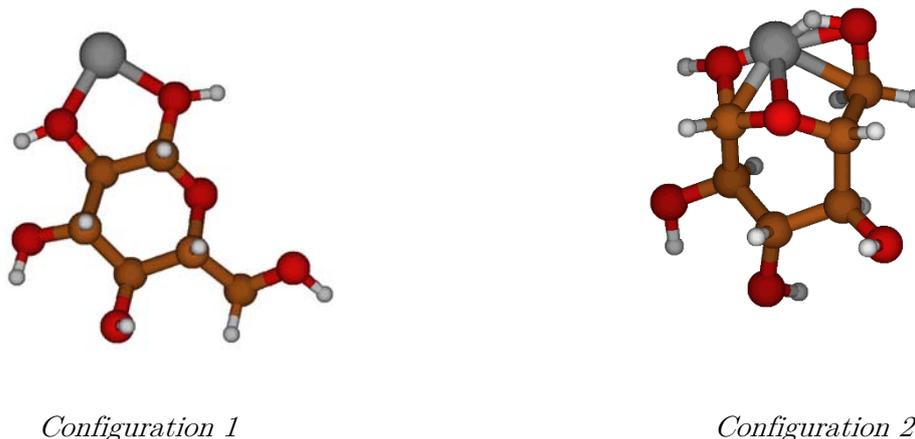


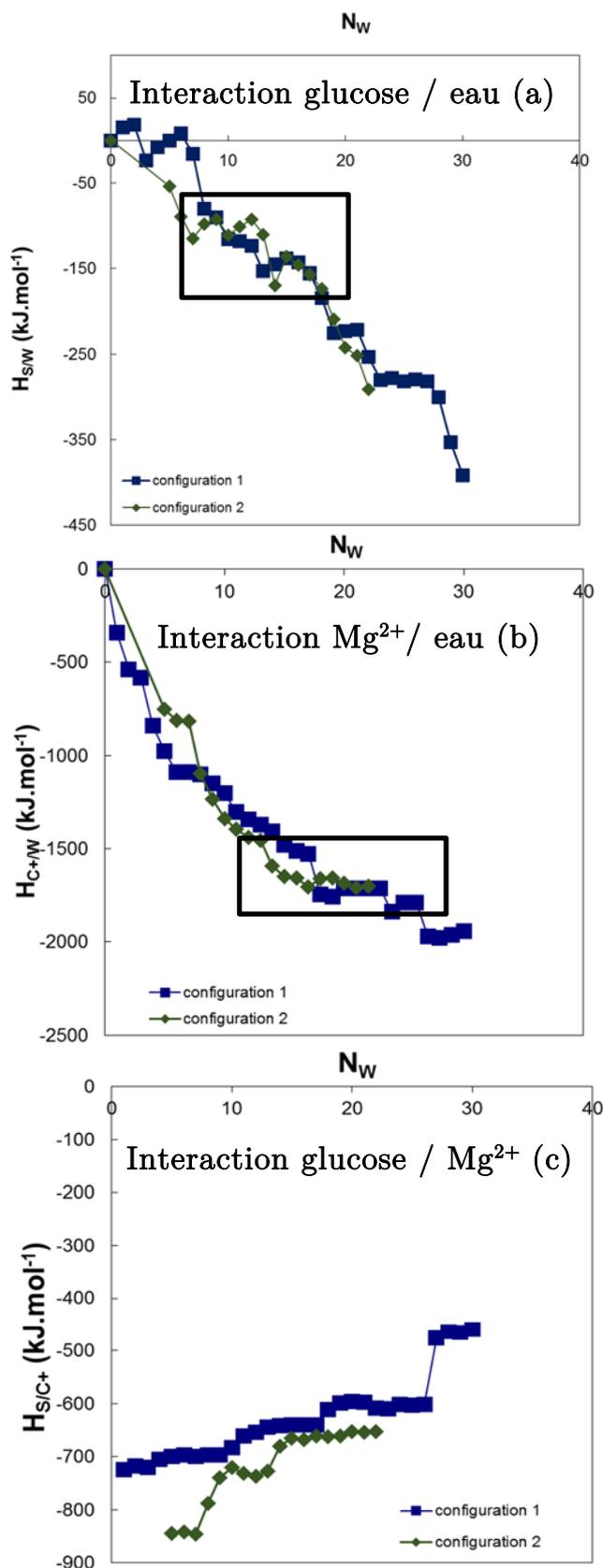
Figure V-10 : Position initiale de Mg^{2+} par rapport au glucose.

Remarque : Des liaisons entre Mg^{2+} et les molécules d'eau apparaissent sur la Figure V-10. Ces liaisons sont générées par le logiciel de visualisation des molécules. Elles montrent la proximité entre l'ion et les molécules d'eau mais ne signifient en aucun cas que des liaisons covalentes existent.

La Figure V-11 montre l'évolution des énergies d'interactions binaire dans le système glucose / Mg^{2+} / H_2O , en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système, pour les deux configurations initiales.

Dans les 2 configurations, les énergies d'interaction entre les différentes espèces en solution suivent les mêmes tendances. En effet, dans les deux cas, l'énergie d'hydratation du glucose se stabilise autour de -100 kJ.mol^{-1} et celle de Mg^{2+} autour de $-1700 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

De légères différences d'énergie d'interaction entre le glucose et le magnésium peuvent être observées lorsque le nombre de molécules d'eau dans le système est faible. Cependant, ces différences s'atténuent lorsque le nombre de molécules d'eau dans le système est supérieur à 10.



Figures V-11 : Evolution des énergies d'interaction dans le système glucose / Mg^{2+} / H_2O en fonction du nombre de molécules d'eau, N_w , à 298,15 K : impact de la configuration initiale.

(a) : Interactions entre le glucose et l'eau, $H_{s/w}$

(b) : Interactions entre Mg^{2+} et l'eau, H_{c+w}

(c) : Interactions entre le glucose et Mg^{2+} , $H_{s/c+}$

L'impact de la position initiale de Na^+ par rapport au xylose a également été étudié dans le système xylose / Na^+ / H_2O . Les résultats ont également montré que la position initiale du cation n'a pas d'influence sur les énergies d'interaction.

Ainsi la position du cation par rapport au cycle du sucre n'a pas d'impact sur l'évolution des énergies d'interactions entre les espèces dans les systèmes sucre / cation / eau. Dans la suite de l'étude, pour le glucose et le xylose, le cation est toujours positionné près de l'oxygène central du sucre (éther-oxyde). Pour le saccharose, le cation est toujours positionné près de l'oxygène de la liaison osidique, reliant le glucose et le fructose.

II.4 Interactions sucre / eau

Les propriétés d'hydratation des sucres en présence de cations sont déterminées lorsque la couche de molécules d'eau coordonnées aux sucres est complète (critères : $dH_{s/w}/dN_w > 0$, $H_{s/w}$ et CN constants). Les critères sont vérifiés pour l'ensemble des systèmes sucre / cation / eau étudiés.

Les résultats concernant les nombres de coordinations des sucres, CN , et la distance entre les sucres et les molécules d'eau coordonnées, $d_{s/w}$, obtenus lorsque les sucres sont dans l'eau pure ou en présence des différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), sont synthétisés dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 : Propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau pure et en présence de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations du sucre
- $d_{s/w}$: distance moyenne entre les sucres et les molécules d'eau coordonnées

		Eau pure	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Xylose	CN	7-8	7-8	6-7	5	6-7	7
	$d_{s/w}$ (Å)	1,90-1,94	1,79-1,82	1,75-1,77	1,69-1,92	1,69-1,74	1,76-1,77
Glucose	CN	8-10	10-12	8-9	8-9	6	6-7
	$d_{s/w}$ (Å)	1,74-1,78	1,74-1,78	1,75-1,87	1,83-1,86	1,73-1,76	1,75-1,79
Saccharose	CN	14-16	10	10	8-10	11-12	7-9
	$d_{s/w}$ (Å)	1,86-1,87	1,79-1,81	1,81-1,82	1,78-1,82	1,76-1,81	1,75-1,81

L'impact des cations sur l'hydratation des sucres est discuté en comparant les propriétés d'hydratation des sucres dans l'eau et en présence des différents cations.

Les résultats concernant le nombre de coordinations des sucres, CN , montrent que les valeurs diminuent en présence du cation par rapport aux valeurs obtenues lorsque les sucres sont seuls dans l'eau, à l'exception du système glucose / Li^+ . Les faibles variations observées ne permettent pas d'identifier clairement des tendances.

Des observations similaires sont effectuées à partir de l'analyse de la variation de la distance entre le sucre et les molécules d'eau coordonnées, $d_{s/w}$, en présence de cation, à

l'exception des systèmes glucose / K^+ et glucose / Na^+ pour lesquels une légère augmentation de la distance est observée.

Toutefois, il est important de souligner, que la variation de ces propriétés avec la nature des cations, doit être considérée avec prudence. En effet, il a été montré précédemment que l'apparition de la seconde couche d'hydratation des sucres impacte les propriétés de la première couche d'hydratation comme le nombre de coordinations ou bien la distance sucre / eau (*cf.* I-2).

Les résultats concernant l'énergie d'hydratation des sucres, $H_{S/W moy}$, des sucres seuls dans l'eau pure, et en présence des cations, sont reportés dans le Tableau V-12 et représentés sur la Figure V-12. Pour information, les valeurs des énergies d'hydratation des sucres avec les molécules d'eau coordonnées, $H_{S/W-CN moy}$, sont indiquées dans ce même tableau.

Tableau V-12 : Propriétés d'hydratation du xylose, glucose et saccharose dans l'eau pure et en présence de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , à 298,15 K. Avec :

- $H_{S/W moy}$: énergie d'hydratation du sucre
- $H_{S/W-CN moy}$: énergie d'hydratation du sucre avec les molécules d'eau coordonnées

		Eau pure	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Xylose	$H_{S/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-270	-220	-240	-170	-150	-160
	$H_{S/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-230	-190	-210	-120	-140	-170
Glucose	$H_{S/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-370	-340	-300	-330	-170	-190
	$H_{S/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-320	-320	-240	-290	-150	-190
Saccharose	$H_{S/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-600	-480	-460	-380	-400	-230
	$H_{S/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-550	-320	-370	-350	-400	-210

En accord avec les résultats obtenus dans l'eau, il est montré que l'énergie d'hydratation des sucres en présence de cations se classe de la façon suivante :

$$\text{Xylose} < \text{Glucose} < \text{Saccharose}$$

Comme mentionné précédemment, cette séquence, identique à celle observée dans l'eau, est directement liée au nombre de groupements hydrophiles du sucre.

La présence des cations a pour effet de diminuer l'énergie d'hydratation des sucres, $H_{S/W moy}$, ainsi que l'énergie d'hydratation des sucres avec les molécules d'eau coordonnées, $H_{S/W-CN moy}$. Ainsi, ces variations montrent clairement la déshydratation des sucres en présence de cations.

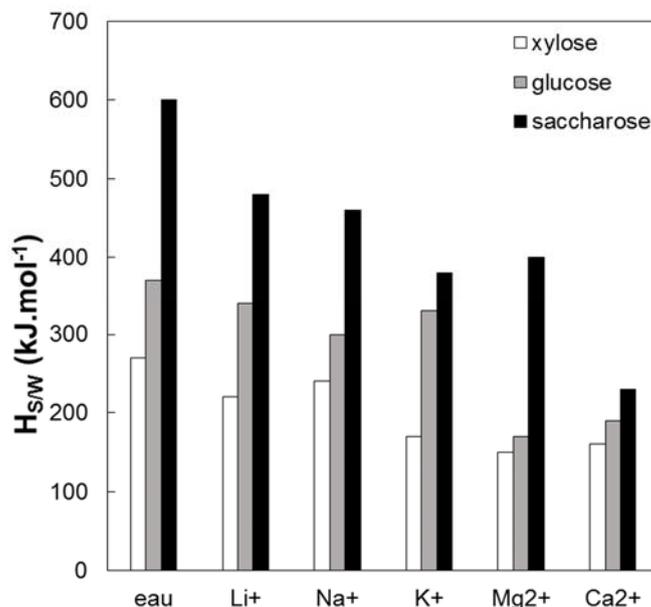


Figure V-12 : Evolution de l'énergie d'hydratation des sucres, $H_{s/w}$ (en valeur absolue), seuls dans l'eau et en présence des cations, à 298,15 K.

Concernant l'influence de la nature des ions, la Figure V-12 montre que la diminution de l'énergie d'hydratation est plus importante en présence de cations divalents, comparée aux cations monovalents, à l'exception des systèmes saccharose / K^+ / H_2O et saccharose / Mg^{2+} / H_2O , pour lesquels des énergies d'hydratation similaires sont obtenues. Ainsi, la déshydratation des sucres est plus importante en présence de cations divalents qu'en présence de cations monovalents.

La variation de l'énergie d'hydratation du saccharose en présence de cations monovalents montre clairement que la déshydratation du saccharose augmente suivant l'ordre suivant :

$$Li^+ < Na^+ < K^+$$

Pour le xylose et le glucose, il est plus difficile de dégager des tendances en raison des faibles variations observées. Ceci s'explique, d'une part, par le nombre de groupements hydroxyles plus petit pour ces sucres comparé à celui du saccharose, et d'autre part, par des interactions sucre / cation plus faibles en présence de cations monovalents par rapport aux cations divalents.

En ce qui concerne l'impact des cations divalents, les résultats montrent que la déshydratation du saccharose augmente selon la séquence suivante :

$$Mg^{2+} < Ca^{2+}$$

Comme mentionné précédemment, les variations de l'énergie d'hydratation sont plus significatives pour le saccharose en raison du nombre plus important de groupements hydroxyles.

II.5 Interactions cation / eau

Les propriétés d'hydratation des cations en présence de sucre sont déterminées lorsque la couche d'hydratation des molécules d'eau coordonnées aux cations est complète ($dH_{C+/W}/dN_W > 0$, $H_{C+/W}$ et CN constants). Les critères sont respectés pour l'ensemble des systèmes étudiés.

Le nombre de coordinations des cations, CN , ainsi que la distance entre les cations et les molécules d'eau coordonnées, $d_{C+/W}$, dans l'eau, puis en présence des sucres, sont reportés dans le Tableau V-13.

Tableau V-13 : Propriétés d'hydratation de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} dans l'eau pure et en présence de sucre, à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations des cations
- $d_{C+/W}$: distance moyenne entre les cations et les molécules d'eau coordonnées

		Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
CN	Eau pure	4	5	6	6	8
	Xylose	2	3	3	2	4
	Glucose	3	3	3	3	5
	Saccharose	2	3	2-3	1	2
$d_{C+/W}$ (Å)	Eau pure	1,99-2,11	2,38-2,49	2,81-2,92	1,95-2,13	2,44-2,52
	Xylose	1,96-2,07	2,27-2,30	2,77-2,87	2,03-2,05	2,41-2,44
	Glucose	2,00-2,02	2,43-2,50	2,75-2,86	2,05-2,13	2,34-2,54
	Saccharose	1,95-1,99	2,40-2,42	2,74-2,78	2,04-2,05	2,38-2,62

Contrairement aux résultats obtenus pour les sucres, nous pouvons remarquer une nette diminution du nombre de coordinations des cations en présence de sucre. De plus, la présence de saccharose engendre une diminution plus importante, comparée à celle obtenue en présence de xylose ou de glucose. L'impact du xylose et du glucose sur le nombre de coordinations des cations ne peut pas être différencié.

Il est également observé que la diminution du nombre de coordinations des cations est plus importante pour les cations divalents comparée à celle des cations monovalents.

En ce qui concerne les distances cation / molécules d'eau coordonnées, $d_{C+/W}$, il n'est pas possible d'identifier des tendances en fonction de la nature des sucres, en raison des faibles variations observées. Toutefois, pour tous les sucres, les mêmes tendances que dans l'eau sont observées ($Li^+ < Na^+ < K^+$ et $Mg^{2+} < Ca^{2+}$).

Les résultats concernant l'énergie d'hydratation des cations, $H_{C+/W moy}$, ainsi que, pour information, l'énergie d'hydratation avec les molécules d'eau coordonnées, $H_{C+/W-CN moy}$, des cations dans l'eau pure, et en présence de sucre, sont reportés dans le Tableau V-14.

Tableau V-14 : Propriétés d'hydratation de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans l'eau pure et en présence de sucre, à 298,15 K. Avec :

- $H_{C+/W moy}$: énergie d'hydratation du cation
- $H_{C+/W-CN moy}$: énergie d'hydratation du cation avec les molécules d'eau coordonnées

		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Eau pure	$H_{C+/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-590	-420	-390	-2150	-1650
	$H_{C+/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-520	-420	-340	-1530	-1330
Xylose	$H_{C+/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-410	-370	-220	-1100	-1230
	$H_{C+/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-270	-210	-190	-630	-830
Glucose	$H_{C+/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-450	-370	-330	-1680	-1580
	$H_{C+/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-320	-210	-290	-1050	-970
Saccharose	$H_{C+/W moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-350	-320	-170	-800	-760
	$H_{C+/W-CN moy}$ (kJ.mol ⁻¹)	-280	-270	-170	-330	-640

Les résultats indiquent que la présence de sucre provoque la diminution de l'énergie d'hydratation des cations, $H_{C+/W moy}$, ainsi que de l'énergie d'hydratation avec les molécules d'eau coordonnées, $H_{C+/W-CN moy}$. Cette baisse est associée au phénomène de déshydratation des cations, induit par la présence de sucre.

L'évolution de l'énergie d'hydratation des cations, dans l'eau pure et en présence de sucre, est représentée sur la Figure V-13. Nous pouvons observer que la déshydratation des cations dépend du sucre. Le saccharose déshydrate davantage les cations que le xylose ou le glucose. Comme évoqué précédemment, ce résultat est en accord avec le nombre plus important de groupements hydrophiles du saccharose, comparé aux deux autres sucres étudiés. En effet, les cations peuvent former davantage d'interactions avec le saccharose comparé au xylose et au glucose. Par ailleurs, ce résultat est cohérent avec la diminution plus importante du nombre de coordinations des cations en présence de saccharose.

En outre, la Figure V-13, montre que la présence de sucre ne modifie pas l'ordre de variation des énergies d'hydratation des cations. En effet, dans l'eau pure, comme en présence de sucre, la séquence suivante est conservée :

$$K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$$

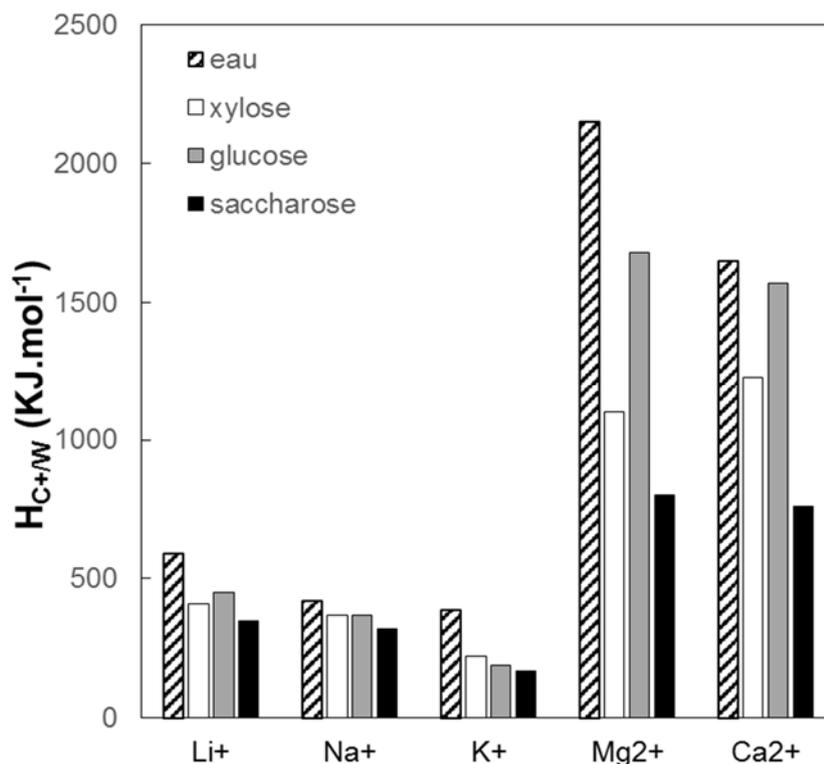


Figure V-13 : Evolution de l'énergie d'hydratation $H_{C+/W}$, de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , seuls dans l'eau pure et en présence de sucre (en valeur absolue), à 298,15 K.

Au final, la déshydratation des cations en présence de sucres est mise en évidence et quantifiée par la diminution de leur nombre de coordinations ainsi que de leur énergie d'hydratation.

II.6 Interactions sucre / cation

L'étude des interactions entre les sucres et les cations s'appuie sur la détermination du nombre d'interactions entre le cation et les oxygènes des sucres ainsi que sur les valeurs des énergies d'interaction sucre / cation.

Les valeurs des nombres d'interactions, $n_{inter\ S/C+}$, entre le cation et le sucre sont données dans le Tableau V-15. Les valeurs des nombres de coordinations des cations dans l'eau pure et en présence de sucre sont également reportées pour discussion.

Tableau V-15 : Propriétés d'hydratation de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans l'eau pure et en présence de sucre, à 298,15 K. Avec :

- CN : nombre de coordinations des cations
- $n_{inter\ S/C+}$: nombre d'interactions entre le sucre et le cation

		Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Eau pure	CN	4	5	6	6	8
Xylose	CN	2	3	3	2	4
	$n_{inter\ S/C+}$	2	2	3	4	4
Glucose	CN	2	3	3	3	5
	$n_{inter\ S/C+}$	2	2	2,5	3	3
Saccharose	CN	2	3	2,5	1	2
	$n_{inter\ S/C+}$	2	2,5	3,9	5	6

Le nombre d'interactions sucre / cation est toujours plus élevé en présence de saccharose qu'en présence de xylose ou de glucose, à l'exception du nombre d'interactions avec l'ion Li^+ qui est identique pour les trois sucres. Pour Li^+ , ce phénomène peut être associé à l'encombrement stérique autour de cet ion, qui limite le nombre d'interactions avec les sucres.

Il existe donc une relation entre la déshydratation du sucre et des cations, et le nombre de groupements hydrophiles du sucre. En effet, plus le nombre de groupements hydrophiles d'un sucre est élevé, plus le nombre d'interactions entre le sucre et le cation est important et plus les espèces sont déshydratées.

Par ailleurs, le xylose et le glucose, qui possèdent des nombres de groupements hydrophiles similaires, présentent des valeurs voisines de nombres d'interactions avec le cation.

L'évolution du nombre d'interactions, $n_{inter\ S/C+}$, pour les différents sucres, en présence des différents cations, est représentée sur la Figure V-14. Il apparaît que le nombre d'interactions entre les cations divalents et les sucres, est plus important que celui entre les cations monovalents et les sucres. Ce résultat est corrélé aux observations issues de l'étude des interactions sucre / eau. En effet, la déshydratation plus importante des sucres en présence des cations divalents, comparée à celle observée avec les cations monovalents, est reliée au nombre d'interactions sucre / cation. Par ailleurs, pour les trois sucres, le nombre d'interactions sucre / cation augmente suivant le même ordre que le nombre de coordinations des cations dans l'eau (Tableau V-15) :

$$Li^+ \leq Na^+ < K^+ \leq Mg^{2+} < Ca^{2+}$$

Il est important de souligner que cette séquence est également en accord avec la séquence de déshydratation des sucres $Li^+ < Na^+ < K^+ \leq Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

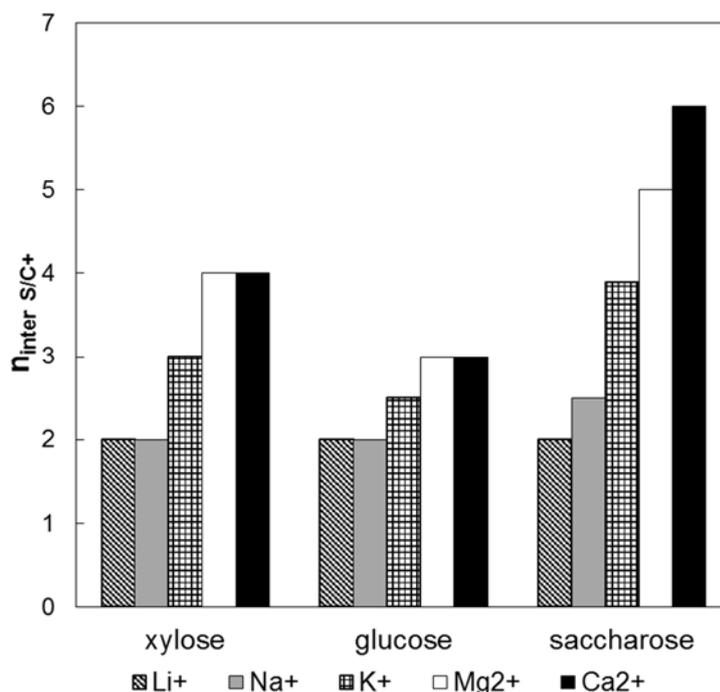


Figure V-14 : Evolution du nombre d'interactions sucre / cation, $n_{inter\ S/C+}$, à 298,15 K : influence de la nature des cations.

En résumé, nous pouvons conclure que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations, CN , des cations dans l'eau.

En outre, les résultats montrent que la diminution du nombre de coordinations des cations, CN , est sensiblement égale au nombre d'interactions sucre / cation (Tableau V-15). En d'autres termes, **la somme du nombre de coordinations des cations en présence de sucre, et du nombre d'interactions sucre / cation, est constante, et égale au nombre de coordinations des cations dans l'eau :**

$$CN_{\text{cation+eau}} = CN_{\text{cation+sucre}} + n_{inter\ S/C+} \quad (V-3)$$

A titre d'exemple, dans l'eau pure, l'ion Mg^{2+} possède 6 interactions directes avec les molécules d'eau. En présence de saccharose, 5 interactions $Mg^{2+}/$ molécules d'eau sont remplacées par des interactions $Mg^{2+}/$ sucre tandis que l'ion Mg^{2+} ne conserve qu'une seule interaction directe avec les molécules d'eau (Figure V-15).

En présence de sucre, une fraction des interactions cation / groupements OH de l'eau est remplacée par des interactions cation / groupements hydrophiles du sucre.

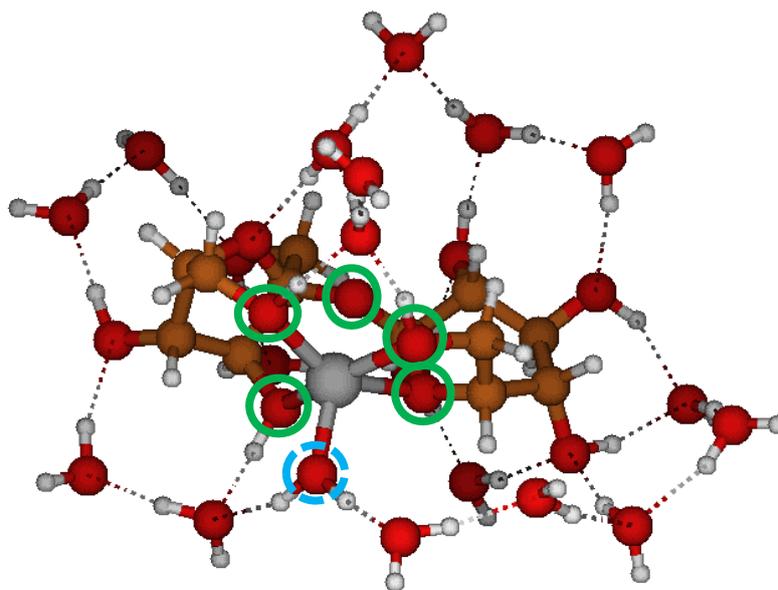
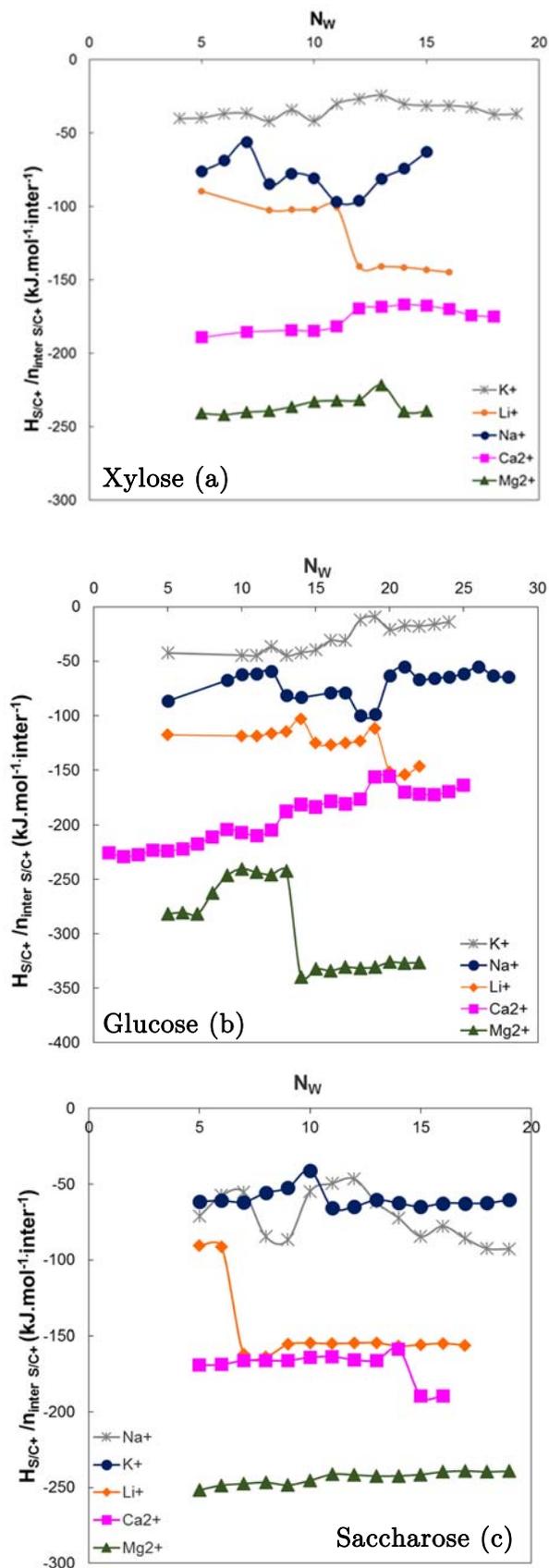


Figure V-15 : Hydratation de Mg^{2+} (en gris) en présence du saccharose. $N_w=19$. Les atomes d'oxygène, appartenant au sucre et coordonnés à Mg^{2+} sont entourés en vert. Les atomes d'oxygène, appartenant à l'eau et coordonnés à Mg^{2+} sont entourés en bleu (en pointillés).

Ainsi, les cations interagissent avec le même nombre de groupements hydrophiles, dans l'eau ou en présence de sucre. Ce constat amène à se questionner sur la structuration géométrique des atomes d'oxygène autour des cations en présence de sucre. La structure du réseau d'atomes d'oxygène autour des cations est-elle impactée par la présence de sucre?

Afin de répondre à cette question, la géométrie de la structure du réseau d'oxygène est analysée au sein des différents systèmes sucre / cation / eau et comparée à la géométrie des cations dans le système cation / eau. Les résultats de cette étude sont détaillés en Annexe A6. Ils montrent que la structure des atomes d'oxygène coordonnés aux cations est la même en présence de sucre que dans l'eau pure. Cette remarque est cohérente avec l'habilité des cations à conserver le même nombre d'atomes d'oxygène, qu'il y ait ou non un sucre en solution. Toutefois, une déformation du réseau d'atomes d'oxygène coordonnés aux cations peut être observée en présence de sucre.

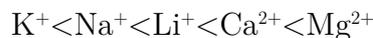
Les énergies d'interaction sucre / cation sont réparties sur chacune des interactions sucre / cation. Ainsi, les valeurs de ces énergies sont divisées par le nombre d'interactions sucre / cation, $n_{inter\ S/C+}$, afin de pouvoir les comparer. L'évolution des énergies d'interaction sucre / cation, rapportées au nombre d'interactions, est représentée sur les Figures V-16, en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système.



Figures V-16 : Evolution des énergies d'interaction sucre / cation, rapportées au nombre d'interactions sucre / cation, $H_{S/C+} / n_{inter\ S/C+}$, en fonction du nombre de molécules d'eau N_w , à 298,15 K : Influence de la nature du cation. Xylose (a), Glucose (b), Saccharose (c)

Les sauts énergiques observés sur les Figures V-16 correspondent à des changements de nombre d'interactions sucre / cation qui peuvent brusquement varier de 1 unité.

Les résultats montrent que, pour les trois sucres, les énergies d'interaction sucre / cation, rapportées au nombre d'interactions sucre / cation, augmentent selon l'ordre suivant :



Cette séquence est identique à celle obtenue pour la variation de l'énergie d'hydratation des cations seuls dans l'eau pure ou en présence de sucre. Ainsi, les énergies d'interaction sucre / cation sont d'autant plus fortes que l'énergie d'hydratation des cations est importante.

Le Tableau V-16 synthétise les valeurs des énergies d'interaction moyennes, rapportées au nombre d'interactions sucre / cation.

Tableau V-16 : Energies d'interaction sucre / cation, rapportées au nombre d'interactions sucre/cation, $H_{S/C+}/n_{inter\ S/C+}$, à 298,15 K.

		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
$H_{S/C+}/n_{inter\ S/C+}$ (kJ.mol ⁻¹)	Xylose	-120	-80	-30	-240	-180
	Glucose	-120	-70	-40	-240	-180
	Saccharose	-140	-80	-50	-250	-160

Pour un cation donné et quel que soit le sucre, les résultats indiqués dans le Tableau V-16 montrent que les valeurs des énergies d'interaction sucre / cation, rapportées aux nombres d'interactions, sont proches. Ainsi, pour un cation donné, l'énergie d'interaction sucre / cation, rapportées aux nombres d'interactions, est indépendante de la nature du sucre.

En résumé, l'étude des propriétés d'hydratation, nombre de coordinations et énergies d'interaction, dans les systèmes sucre / cation / eau a permis de montrer que les sucres et les cations se déshydratent. Par ailleurs, leur interaction impacte essentiellement les molécules d'eau coordonnées au sucre ainsi qu'au cation.

En ce qui concerne l'influence de la nature du sucre, la déshydratation des cations est d'autant plus importante que le nombre de groupements hydrophiles du sucre est élevé. De plus, la présence de sucre ne modifie pas l'ordre de variation des énergies d'hydratation des cations dans l'eau : $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.

La variation de l'énergie d'hydratation des sucres est plus importante en présence de cations divalents qu'en présence de cations monovalents et la déshydratation des sucres en présence de cations augmente selon les séquences suivantes : $Li^+ < Na^+ < K^+$ et $Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

Enfin, les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des cations dans l'eau.

III. Etude des systèmes sucre / électrolyte

III.1 Méthodologie

Les propriétés d'hydratation des sucres et des ions ainsi que les énergies d'interaction, dans les systèmes sucre / électrolyte sont évaluées par mécanique quantique selon la même méthode que celle utilisée pour les systèmes sucre / cation / eau. Cependant, les systèmes sont dans ce cas plus complexes à traiter, en raison de la présence de 4 espèces en solution (sucre, cation, anion et eau), qui induisent des interactions binaires, ternaires et quaternaires supplémentaires.

Comme précédemment, l'évaluation des propriétés d'hydratation est effectuée à partir d'une procédure itérative. Il est également considéré que l'énergie totale du système, H_{Tot} , provient de la contribution de l'énergie de chaque espèce, de l'énergie d'interaction des espèces prises deux à deux, auquel il faut ajouter des termes d'interactions ternaires et un terme d'interaction quaternaire.

Dans une première partie, l'impact de la présence de l'anion est étudié pour des électrolytes contenant l'ion Cl^- (LiCl , NaCl , KCl) en comparant les énergies d'interaction calculées dans le système glucose / électrolyte avec celles obtenues au sein des systèmes glucose / cation / eau. Comme évoqué précédemment dans le Chapitre IV pour l'étude des électrolytes, les énergies d'interaction sont déterminées lorsque la dissociation du sel est complète et que la première couche de chaque espèce est complète.

Dans une seconde partie, l'influence de la nature de l'anion est évaluée à partir de l'étude des systèmes saccharose / MgCl_2 et saccharose / MgSO_4 .

III.2 Impact de la présence de l'anion

Les valeurs des énergies d'interaction cation / anion, $H_{C+/A-}$, déterminées pour les électrolytes seuls (LiCl , NaCl , KCl) ou en présence de sucre, sont proches (Annexe A7). Par conséquent, le glucose n'impacte pas l'interaction entre les cations monovalents et l'ion Cl^- .

Les propriétés d'hydratation caractérisant les interactions sucre / cation et cation / eau, obtenues dans les systèmes glucose / cation et glucose / électrolytes, reportées en Annexe A7, ont des valeurs voisines. Ainsi, la présence de Cl^- n'a pas d'influence sur les interactions sucre / cation ainsi que sur l'hydratation du cation.

Les interactions ternaires sont calculées mais pas étudiées dans cette étude. Les interactions quaternaires, de l'ordre d'une dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont, quant à elles, négligeables (*cf.* Annexe A7).

En revanche, l'ajout du Cl^- dans le système entraîne une diminution supplémentaire de l'énergie d'hydratation du glucose, $H_{S/W}$, comprise entre $50\text{-}80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, par rapport à l'énergie d'hydratation du glucose en présence de cations seuls (Tableau V-17).

De plus, l'énergie d'hydratation du glucose varie de -370 kJ.mol^{-1} dans l'eau pure à -290 , -260 et -250 kJ.mol^{-1} en présence de LiCl, NaCl et KCl respectivement. Les variations de l'énergie d'hydratation montrent donc que la déshydratation du glucose augmente suivant l'ordre suivant :



Cette séquence est identique à celle obtenue dans le système saccharose / cation (partie II-4 Interactions sucre / eau). Pour rappel, dans les systèmes xylose / cation et glucose / cation, il n'a pas été possible de dégager des tendances en fonction de la nature des cations monovalents.

Tableau V-17 : Energies d'hydratation du glucose, $H_{s/w}$, dans l'eau pure, en présence de cations, et dans l'électrolyte, à $298,15 \text{ K}$.

		$H_{s/w}$ (kJ.mol^{-1})
Glucose	Eau pure	-370
	Li⁺	-340
	LiCl	-290
	Na⁺	-300
	NaCl	-260
	K⁺	-330
	KCl	-250

La déshydratation du glucose en présence de Cl^- est confirmée par les valeurs négatives des énergies d'interaction glucose / Cl^- , de l'ordre de -100 kJ.mol^{-1} , caractéristiques de la nature attractive des interactions (Tableau V-18) entre Cl^- et les hydrogènes des groupements OH du sucre.

Tableau V-18 : Energies d'interaction glucose / anion, H_{s/A^-} , dans les systèmes sucre / électrolyte à $298,15 \text{ K}$.

		H_{s/A^-} (kJ.mol^{-1})
LiCl	-120	
NaCl	-90	
KCl	-100	

Enfin, les valeurs des énergies d'hydratation de Cl^- , $H_{A^-/w}$, dans l'eau, dans l'électrolyte et dans les systèmes glucose / électrolyte sont reportées dans le Tableau V-19. Les résultats montrent que l'énergie d'hydratation de Cl^- est plus faible en présence

du cation que dans l'eau. De plus, à l'exception de LiCl, cette énergie diminue également en présence du glucose dans les systèmes glucose / électrolyte. Cette diminution de l'énergie d'hydratation traduit la déshydratation de Cl⁻ aussi bien en présence de cation qu'en présence de sucre.

Tableau V-19 : Energies d'hydratation de Cl⁻, $H_{A/w}$, dans l'eau pure, dans l'électrolyte et en présence de glucose, à 298,15 K.

	$H_{A/w}$ (kJ.mol ⁻¹)
Eau	-350
Système LiCl	-210
Système glucose / LiCl	-210
Système NaCl	-280
Système glucose / NaCl	-250
Système KCl	-300
Système glucose / NaCl	-220

III.3 Impact de la nature de l'anion

Dans cette partie, les systèmes saccharose / MgCl₂ et saccharose / MgSO₄ sont étudiés afin d'évaluer l'impact de la nature de l'anion sur les propriétés d'hydratation. Contrairement aux calculs précédents, il n'a pas été possible de respecter le critère concernant la dissociation complète des électrolytes. En effet, comme évoqué précédemment dans le Chapitre IV pour les électrolytes Na₂SO₄ et K₂SO₄, la dissociation complète peut être difficile à atteindre. D'autre part, l'ajout d'un grand nombre de molécules d'eau nécessaire à la dissociation des sels nécessite des temps de calculs trop longs dès qu'il s'agit d'étudier des systèmes qui contiennent plus d'une centaine d'atomes. Ainsi, les calculs pour les systèmes saccharose / MgCl₂ et saccharose / MgSO₄ n'ayant pu aboutir à la dissociation complète des sels, l'étude de l'impact de l'anion sur les énergies d'interaction est effectuée sur des systèmes contenant la même quantité d'eau, soit 21 molécules d'eau.

Les calculs précédents effectués pour les systèmes moins complexes (ion / eau, sucre / eau, sucre / cation) ont montré que les nombres d'interactions et les nombres de coordinations sont des paramètres stables, même si les couches d'hydratation des espèces ne sont pas complètes. Ainsi, dans le cas des systèmes sucre / électrolyte / eau, ces valeurs peuvent être discutées. Par contre, les énergies d'hydratation des espèces ne sont pas discutées, étant données que ces valeurs ne sont significatives, que si la couche d'eau coordonnée à chaque espèce est complète.

Les nombres d'interactions entre l'ion Cl⁻ et les hydrogènes des groupements OH du saccharose, et entre l'ion SO₄²⁻ et les hydrogènes des groupements OH du saccharose, $n_{S/A}$,

sont reportés dans le Tableau V-20. Les nombres de coordinations des anions dans l'eau et dans l'électrolyte ($CN A^-$) sont également indiqués pour comparaison.

Tableau V-20 : Nombre d'interactions entre l'anion et le saccharose, $n_{inter S/A^-}$ et nombre de coordinations des anions Cl^- et SO_4^{2-} ($CN A^-$) dans l'eau pure et dans l'électrolyte, à 298,15 K.

	MgCl ₂		MgSO ₄
	Cl ⁻ (1)	Cl ⁻ (2)	SO ₄ ²⁻
$n_{inter S/A^-}$	0	0	2
CN A⁻ dans l'eau pure	5	5	9
CN A⁻ dans l'électrolyte	4	4	11

Les résultats montrent que les ions Cl^- n'ont pas d'interaction directe avec le saccharose (système saccharose / $MgCl_2$), tandis que l'ion SO_4^{2-} possède deux interactions directes avec le sucre. Ce résultat est mis en parallèle avec le nombre de coordinations de ces anions seuls dans l'eau ou en présence de leur contre ion. En effet, l'ion Cl^- dans l'eau et dans l'électrolyte interagit directement avec 4 ou 5 molécules d'eau tandis que l'ion SO_4^{2-} dans l'eau et dans l'électrolyte possède respectivement 9 et 11 molécules d'eau coordonnées. Ainsi, plus l'anion de l'électrolyte a un nombre de coordinations élevé, plus il est capable de créer des interactions avec le saccharose.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'étude des interactions sucre / cation (*cf.* partie II.6) et pour lesquels il a également été montré que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des cations dans l'eau.

En conséquence, nous pouvons déduire que le saccharose est davantage déshydraté en présence de SO_4^{2-} qu'en présence de Cl^- en raison d'un nombre d'interactions saccharose / SO_4^{2-} plus élevé par rapport à saccharose / Cl^- .

Ces résultats sont confirmés par les valeurs des énergies d'interaction saccharose / Cl^- et saccharose / SO_4^{2-} , H_{S/A^-} , indiquées dans le Tableau V-21. En effet, l'énergie d'interaction saccharose / Cl^- , d'une dizaine de $kJ.mol^{-1}$, est faible et négligeable au sein du système saccharose / $MgCl_2$. A l'inverse, les énergies d'interaction saccharose / SO_4^{2-} , de l'ordre de 200 $kJ.mol^{-1}$, sont beaucoup plus élevées.

Tableau V-21 : Energie d'interaction entre l'anion (Cl^- , SO_4^{2-}) et le saccharose, $H_{S/A}$, à 298,15 K.

		$H_{S/A}$ (kJ.mol ⁻¹)
Saccharose + MgCl ₂	Cl ⁻ (1)	-10
	Cl ⁻ (2)	-10
Saccharose + MgSO ₄		-190

En résumé, l'étude de l'impact de la présence d'anions sur les propriétés d'hydratation, montre que les anions exercent également des interactions attractives avec les sucres, ce qui provoquent la déshydratation des espèces. La déshydratation des sucres en présence de Cl⁻ et de cations monovalents augmente selon la séquence suivante : LiCl < NaCl < KCl.

Par ailleurs, comme pour les cations, nous pouvons conclure que la déshydratation des sucres est plus importante en présence d'anions divalents qu'en présence d'anions monovalents.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les propriétés d'hydratation du xylose, du glucose et du saccharose, dans l'eau pure, ont été déterminées à l'échelle moléculaire en utilisant une méthode de mécanique quantique. Les résultats ont montré que le nombre de coordinations des sucres, défini comme le nombre de molécules d'eau directement liées au sucre, ainsi que l'énergie d'hydratation des sucres, augmentent avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre. Par ailleurs, la nature des interactions sucre / eau a été confirmée par les valeurs du rapport entre l'énergie d'hydratation et le nombre de coordinations qui sont identiques pour chacun des sucres et proches de l'énergie d'une liaison hydrogène. Enfin, il a été montré que la nature du sucre a peu d'impact sur la valeur de son énergie d'hydratation, rapportée au nombre de groupements hydrophiles du sucre.

Dans la seconde partie, l'étude s'est focalisée sur l'étude des interactions dans des systèmes sucre / cation / eau. L'impact de la présence du cation et/ou du sucre sur les propriétés d'hydratation des espèces a été évalué par comparaison avec les résultats obtenus dans les systèmes sucre / eau et ion / eau.

La diminution de l'énergie d'hydratation des sucres et des cations a permis de montrer que les deux espèces se déshydratent.

En ce qui concerne l'hydratation des cations, cette étude a mis en évidence que la déshydratation des cations est d'autant plus importante que le nombre de groupements hydrophiles du sucre est élevé. Par ailleurs, la présence de sucre ne modifie pas l'ordre de variation des énergies d'hydratation des cations dans l'eau : $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.

Concernant l'hydratation des sucres, il a également été montré que la déshydratation des sucres est plus importante en présence de cations divalents qu'en présence de cations monovalents. La variation de l'énergie d'hydratation des sucres en fonction de la nature des cations montre que la déshydratation des sucres augmente selon les séquences suivantes : $Li^+ < Na^+ < K^+$ en présence des cations monovalents et $Mg^{2+} < Ca^{2+}$ en présence des cations divalents.

La séquence de déshydratation des sucres a été expliquée à partir de l'étude des interactions sucre / cation. Il a été montré que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations, CN , des cations dans l'eau. Il est important de souligner que la somme du nombre de coordinations des cations en présence de sucre, et du nombre d'interactions sucre / cation, est constante, et égale au nombre de coordinations des cations dans l'eau.

Enfin, cette étude a également montré que, pour un cation fixé, la nature du sucre a peu d'impact sur le rapport entre l'énergie d'interaction sucre / cation et le nombre d'interactions sucre / cation.

Dans la dernière partie, l'étude s'est focalisée sur l'impact de la présence des anions sur les propriétés d'hydratation.

L'étude des interactions dans les systèmes glucose / électrolyte / eau, contenant des cations monovalents en présence de Cl⁻ a montré que la présence de glucose n'impacte pas les interactions cation / anion. En ce qui concerne l'impact de la nature du cation, pour un anion donné, la séquence de déshydratation du glucose est identique à celle observée pour les systèmes sucre / cation : LiCl < NaCl < KCl.

L'impact de la nature de l'anion a été mis en évidence par le biais de l'étude des interactions dans les systèmes saccharose / MgCl₂ et saccharose / MgSO₄. Il a également été montré que plus l'anion de l'électrolyte a un nombre de coordinations élevé, plus il est capable de créer des interactions avec le saccharose et ainsi de le déshydrater. En conséquence, comme pour les cations, la déshydratation des sucres est plus importante en présence d'anions divalents qu'en présence d'anions monovalents.

CHAPITRE VI :
Relation entre les propriétés
d'hydratation des espèces aux différentes
échelles et le transfert de sucre en
nanofiltration

Chapitre VI : Relation entre les propriétés d'hydratation des espèces aux différentes échelles et le transfert de sucre en nanofiltration

L'objectif de ce chapitre est double. Dans un premier temps, il s'agit d'évaluer la cohérence des résultats obtenus aux différentes échelles, et d'établir des relations quantitatives entre les différentes grandeurs. Cette approche doit permettre de contribuer à une meilleure compréhension du rôle des interactions triples ion / sucre / eau sur l'hydratation des espèces.

Dans un second temps, il s'agit de rechercher des corrélations entre les propriétés d'hydratation des espèces et les grandeurs caractérisant le transfert de sucre, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert au travers de membranes de nanofiltration.

I. Propriétés d'hydratation des espèces aux différentes échelles

I.1 Introduction

La méthode thermodynamique a montré que les sucres sont deshydratés en présence d'électrolyte et que leur deshydratation augmente avec la concentration en électrolyte. Une relation a été établie entre la deshydratation des sucres et le nombre de groupements hydrophiles des sucres impliqués dans les interactions attractives sucre / ion.

En ce qui concerne l'impact du cation, il a été mis en évidence que la deshydratation des sucres augmente selon la séquence suivante :



Concernant l'impact de l'anion, la deshydratation des sucres augmente selon la séquence suivante :



Il a été montré que la deshydratation des sucres est plus importante en présence d'ions divalents qu'en présence d'ions monovalents (cations ou anions). Ce résultat a été mis en lien avec les interactions électrostatiques attractives plus fortes entre les groupements hydrophiles des sucres et les ions divalents, comparées aux monovalents.

Pour une valence en ion donnée, ces effets sont modulés par les interactions ion / eau. Plus précisément, il a été montré que la deshydratation des sucres augmente lorsque l'énergie libre d'hydratation des ions diminue, i.e. pour des interactions ion / eau plus faibles. Ainsi, les interactions triples sucre / ions / eau doivent être considérées pour une meilleure compréhension des propriétés d'hydratation des sucres en présence de divers ions. Des explications concernant l'impact de ces interactions triples sur l'hydratation des sucres restent à ce stade à éclaircir.

Enfin, les nombres d'hydratation des sucres, qui permettent de quantifier l'impact de chaque électrolyte sur la deshydratation du sucre, ont été calculés à partir des volumes molaires partiels standards, pour différentes compositions ioniques.

Les propriétés d'hydratation des ions et des sucres ont été déterminées dans les chapitres IV et V grâce à une méthode de mécanique quantique, dans l'eau pure et dans des mélanges sucre / ions. Ces calculs ont permis de faire ressortir différentes grandeurs pertinentes, telles que le nombre de coordinations des ions (CN), l'énergie d'hydratation des sucres ($H_{S/W}$) et enfin le nombre d'interactions sucre / ion (n_{inter}).

L'étude des interactions sucre / eau en présence de cations a, comme avec les volumes molaires, mis en évidence que la présence d'un cation entraîne une deshydratation des sucres (diminution de l'énergie d'hydratation des sucres, $H_{S/W}$), plus importante en présence de cations divalents qu'en présence de cations monovalents.

Dans tous les cas (anion et cation), il a été montré que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / ion augmente (n_{inter}), qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des ions (CM) dans l'eau.

D'autre part, pour une valence en cation fixée, la séquence de déshydratation des sucres, en fonction du cation, est identique à celle obtenue avec la méthode thermodynamique.

Les calculs de mécanique quantique permettent d'expliquer le lien entre la déshydratation des sucres et l'enthalpie d'hydratation des ions, mis en évidence par l'étude thermodynamique. En effet, l'étude thermodynamique a montré que, pour une valence en cation donnée, la déshydratation du sucre augmente lorsque l'enthalpie d'hydratation du cation diminue. Pour une valence fixée en cation, l'enthalpie d'hydratation du cation diminue lorsque la taille des cations augmente. D'autre part, les calculs de mécanique quantique ont mis en évidence que le nombre d'interactions sucre / cation, phénomène à l'origine de la déshydratation des sucres, augmente avec le nombre de coordinations des cations, qui lui-même augmente avec la taille des cations.

Finalement, les résultats des méthodes thermodynamique et quantique, montrant l'impact de la nature des ions sur l'hydratation du sucre, sont cohérents et permettent d'expliquer les mécanismes à l'origine de la déshydratation du sucre.

A présent, il s'agit d'évaluer s'il est possible d'établir des corrélations quantitatives entre les grandeurs obtenues aux différentes échelles.

I.2 Corrélation entre les grandeurs macroscopiques et microscopiques

I.2.1 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et l'énergie d'hydratation des sucres ($H_{S/W}$)

L'influence du cation sur l'hydratation des sucres a été quantifiée par le nombre d'hydratation des sucres (n_H), obtenu à partir du volume molaire partiel standard des sucres, pour différents électrolytes (LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂), contenant un anion fixée (Cl⁻), à des concentrations variables.

A l'échelle moléculaire, l'influence du cation sur l'hydratation des sucres a été mise en évidence grâce à l'enthalpie d'hydratation des sucres ($H_{S/W}$), calculée en présence de différents cations (Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Comme mentionné précédemment, pour le xylose et le glucose, en raison des faibles variations observées, l'étude de l'enthalpie d'hydratation de ces sucres en présence des cations n'a pas permis de dégager de tendances claires concernant l'impact des cations. Les variations de l'énergie d'hydratation sont plus significatives pour le saccharose en raison du nombre plus important de groupements hydrophiles que possède ce sucre.

Ainsi, les nombres d'hydratation du saccharose, calculés pour une molalité en cation fixée (0,5 et 1 mol.kg⁻¹) et un anion donné (Cl⁻) sont représentés sur la Figure VI-1, en fonction de l'énergie d'hydratation du saccharose, calculée en présence des cations.

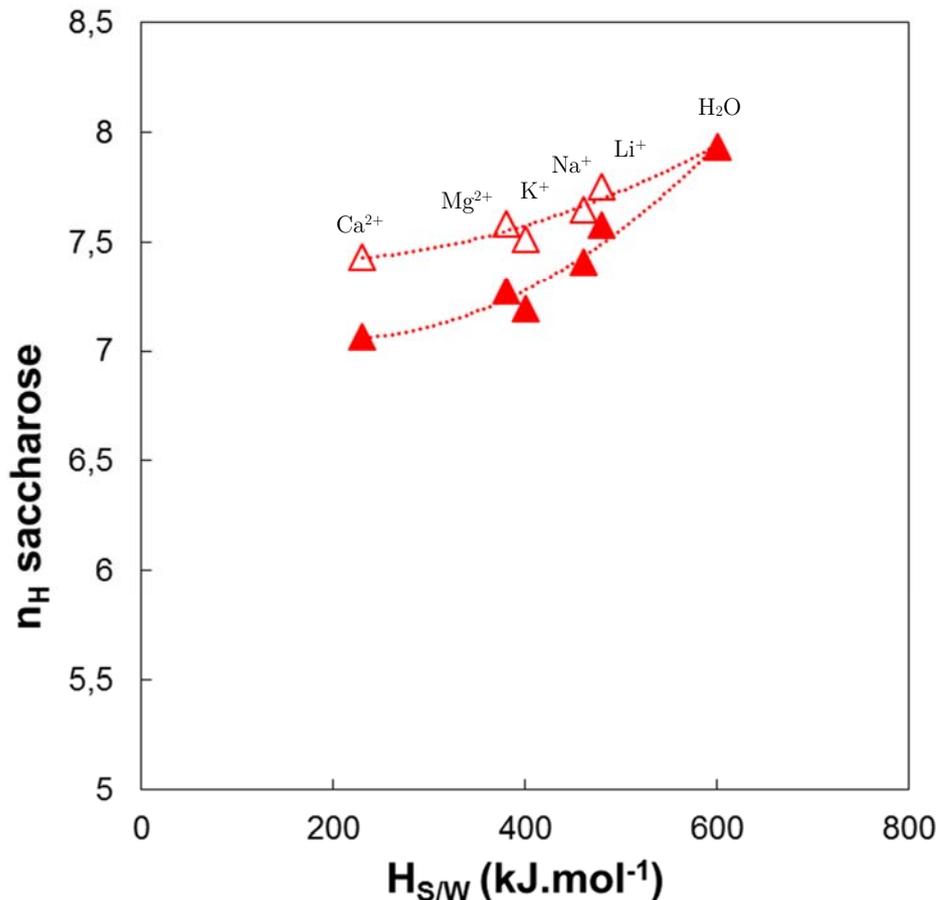


Figure VI-1 : Evolution du nombre d'hydratation du saccharose (n_H) en fonction de son énergie d'hydratation calculée en présence des cations par mécanique quantique à 298,15 K ($H_{S/W}$ en valeurs absolues). Symboles vides : $m_{\text{cation}}=0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$, Symboles pleins : $m_{\text{cation}}=1 \text{ mol.kg}^{-1}$.

Par ailleurs, concernant l'influence de l'électrolyte sur l'hydratation des sucres, l'enthalpie d'hydratation du glucose a été quantifiée en présence de LiCl, NaCl et KCl. Cette enthalpie n'a pas été calculée en présence des autres électrolytes. En effet, comme évoqué précédemment dans les Chapitres IV et V, la dissociation complète de CaCl₂ et MgCl₂ nécessite des nombres de molécules d'eau élevés et différents, qui ne permettent pas de comparer les valeurs de l'énergie d'hydratation des sucres. En présence de Na₂SO₄, K₂SO₄ et MgSO₄, il n'a pas été possible d'atteindre la dissociation complète.

Ainsi, les nombres d'hydratation du glucose, calculés dans les électrolytes, pour une molalité en cation fixée (0,5 et 1 mol.kg⁻¹) et un anion donné (Cl⁻) sont représentés sur la Figure VI-2, en fonction de l'énergie d'hydratation du glucose, déterminée en présence des électrolytes.

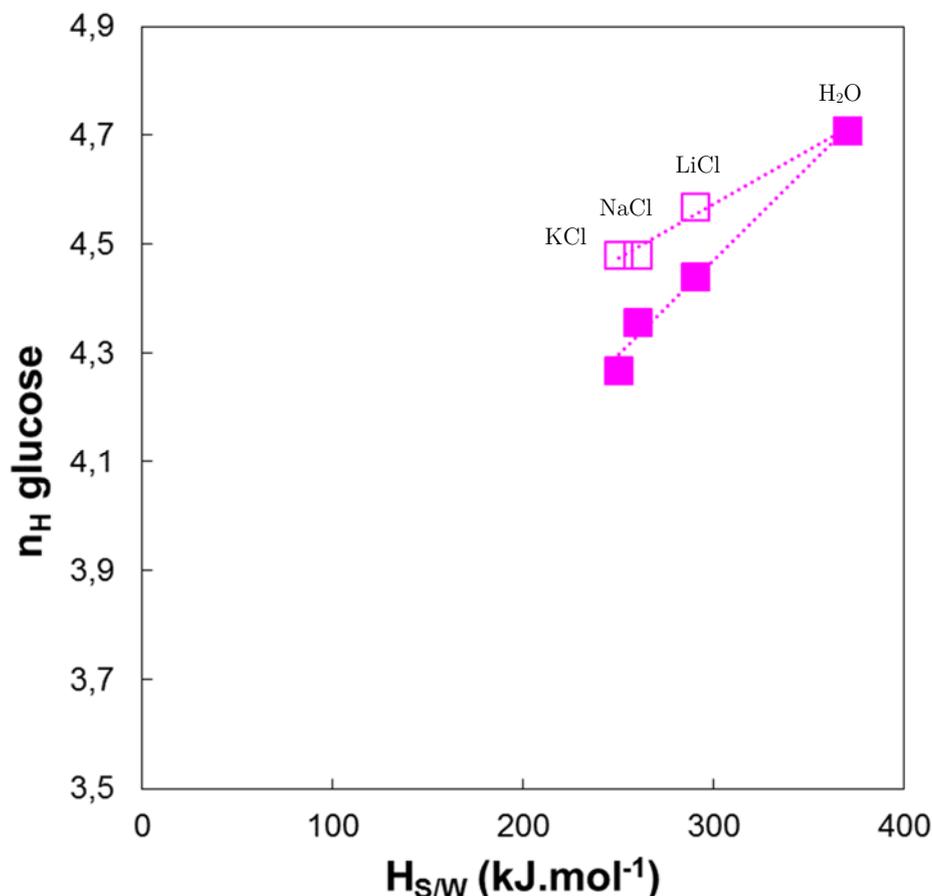


Figure VI-2 : Evolution du nombre d'hydratation du glucose (n_H) en fonction de son énergie d'hydratation calculée en présence des électrolytes par mécanique quantique à 298,15 K ($H_{S/W}$ en valeurs absolues). Symboles vides : $m_{cation}=0,5$ mol.kg⁻¹, Symboles pleins : $m_{cation}=1$ mol.kg⁻¹.

Pour une concentration donnée en cation, les résultats représentés sur les Figures VI-1 et VI-2 montrent que le nombre d'hydratation du saccharose et du glucose diminuent avec leur énergie d'hydratation. Par ailleurs, le nombre d'hydratation des sucres diminue avec l'augmentation de la concentration en cation.

Pour une concentration donnée en cations et un anion fixé, Cl⁻, ces résultats montrent également qu'une relation quantitative existe entre le nombre d'hydratation des sucres, n_H , et l'énergie d'hydratation du sucre, $H_{S/W}$, quelle que soit la nature des cations.

I.2.2 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et le nombre de coordinations des ions dans l'eau (CN)

Comme mentionné précédemment, la déshydratation des sucres est liée au nombre de coordinations d'un ion, qui reflète l'aptitude d'un ion à créer des interactions directes avec le sucre.

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'impact du cation, les nombres d'hydratation des sucres, calculés dans différents électrolytes contenant Cl^- et SO_4^{2-} , pour une molalité en cation donnée (1 mol.kg^{-1}), sont représentés en fonction des nombres de coordinations des cations de l'électrolyte (Figure VI-3). Ces valeurs sont rappelées dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Nombres d'hydratation des sucres, n_H , dans l'eau et différents électrolytes à 298,15 K. Molalité en cation : 1 mol.kg^{-1} et nombre de coordinations des cations (CN_{cation}) et des anions (CN_{anion}) de l'électrolyte.

	n_H			CN_{cation}	CN_{anion}
	Xylose	Glucose	Saccharose		
Eau	3,88	4,71	7,93	/	/
LiCl	3,72	4,44	7,57	4	
NaCl	3,57	4,36	7,41	5	
KCl	3,56	4,26	7,27	6	5
MgCl ₂	3,51	4,15	7,19	6	
CaCl ₂	3,37	4,02	7,06	8	
Na ₂ SO ₄	3,45	4,08	7,06	4	
K ₂ SO ₄	3,33	4,02	7,00	5	9
MgSO ₄	3,27	3,82	6,65	6	

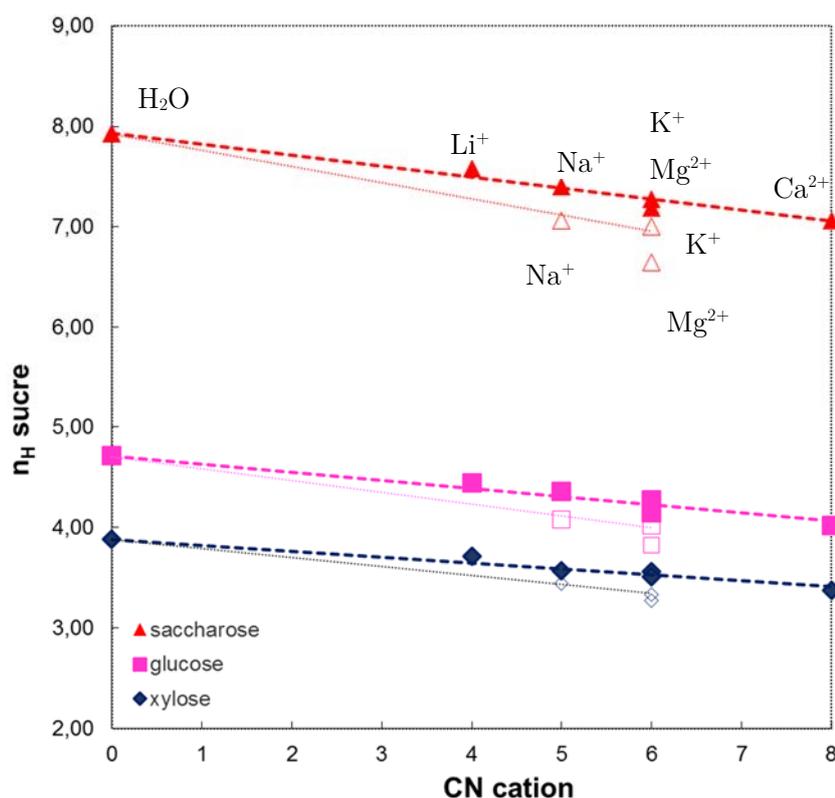


Figure VI-3 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction du nombre de coordinations des cations dans des électrolytes contenant Cl^- (symboles pleins) et SO_4^{2-} (symboles vides). Molalité en cation = 1 mol.kg⁻¹.

Comme indiqué précédemment, les résultats montrent que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre de coordinations (i.e. le nombre de molécules d'eau directement en interaction avec le cation) est élevé. Plus précisément, en présence de Cl^- , le nombre d'hydratation des sucres diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de coordinations des cations (coefficient de régression linéaire $> 0,95$ pour les trois sucres). Il est également important de remarquer que les valeurs du nombre d'hydratation de chaque sucre, obtenues par extrapolation de la droite à $CN=0$, qui représentent l'état d'hydratation du sucre dans l'eau, sont très proches des valeurs des nombres d'hydratation dans l'eau déterminées à partir des volumes molaires apparents.

L'augmentation de la déshydratation des sucres est cohérente avec le nombre de groupements hydrophiles que contient chaque sucre. En effet, les pentes des droites pour le xylose, glucose et saccharose sont respectivement de $-0,08$, $-0,11$ et $-0,13$. Ainsi, le saccharose qui dispose d'un nombre plus important de groupements hydrophiles, interagit davantage avec les cations de l'électrolyte et, en conséquence sa déshydratation est plus importante, comparée aux autres sucres.

En présence de Cl^- , les nombres d'hydratation des sucres, pour des ions ayant le même nombre de coordinations (K^+ et Mg^{2+}), sont proches. Par exemple, le nombre d'hydratation du xylose avec KCl est de 3,56, ce qui est très proche de la valeur de 3,51 déterminée en présence de $MgCl_2$. Une différence plus marquée des nombres

d'hydratation du saccharose avec KCl ($n_H=7,27$) et MgCl₂ ($n_H=7,19$) est toutefois observable. Le saccharose est en effet plus sensible à la déshydratation que les autres sucres. Deux raisons peuvent expliquer ces différences. D'une part, les cations divalents impactent davantage l'hydratation du sucre que les cations monovalents. D'autre part, la concentration de Cl dans MgCl₂ est deux fois supérieure à celle dans KCl, ce qui peut également légèrement impacter l'hydratation du sucre.

Les calculs de mécanique quantique ont montré que les ions Cl⁻ ont de faibles interactions avec le sucre. L'existence d'une relation linéaire entre le nombre d'hydratation des sucres, calculé dans des électrolytes contenant Cl⁻, et le nombre de coordinations de tous les cations (monovalents et divalents) confirment que l'impact de Cl⁻ sur l'hydratation des sucres est faible.

La Figure VI-3 montre qu'en présence de SO₄²⁻, le nombre d'hydratation des sucres diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de coordinations des cations monovalents (Na⁺ et K⁺).

Toutefois, pour des cations ayant le même nombre de coordinations (K⁺ et Mg²⁺), contrairement aux résultats obtenus en présence de Cl⁻, les nombres d'hydratation des sucres sont différents. En effet, le nombre d'hydratation du saccharose est de 7,00 en présence de K₂SO₄ et de 6,65 avec MgSO₄, ce qui montre que l'impact de SO₄²⁻ sur l'hydratation du sucre doit être pris en compte. Les résultats de mécanique quantique ont d'ailleurs mis en évidence que les ions SO₄²⁻ interagissent avec les groupements hydrophiles des sucres et participent à la déshydratation des sucres.

Ainsi, afin d'évaluer l'impact de SO₄²⁻ sur l'hydratation des sucres, les nombres d'hydratation des sucres (n_H) sont comparés au nombre de coordinations total de l'électrolyte ($CN_{Total}=CN_{cation} + CN_{anion}$), pour une molalité en électrolyte donnée (Figure VI-4). Le CN_{Total} tient compte des coefficients stœchiométriques des ions des électrolytes. Par exemple le CN_{total} de Na₂SO₄ est égal à deux fois le CN de Na⁺ auquel est ajouté le CN de SO₄²⁻ (cf. Tableau VI-1), soit un CN_{total} de 19.

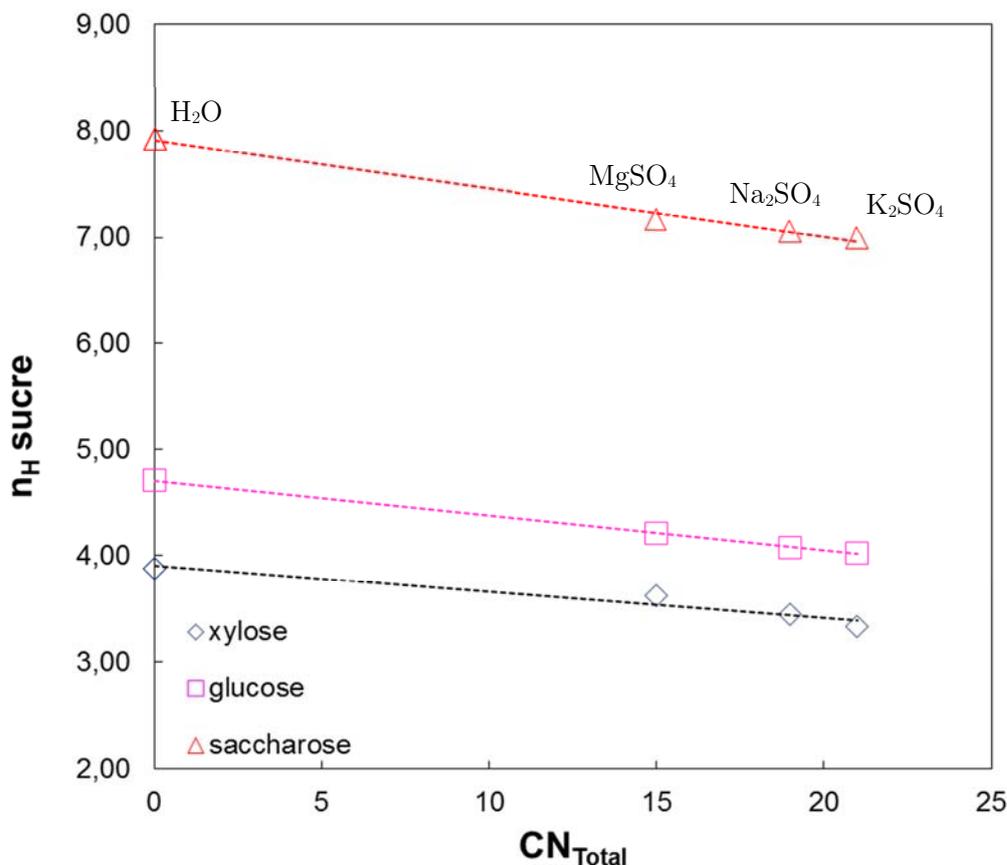


Figure VI-4 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction du nombre de coordinations total de l'électrolyte (CN_{Total}) contenant SO_4^{2-} ($MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4). Molalité en électrolyte = $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$.

La Figure VI-4 montre que, pour une molalité en électrolyte fixée, $MgSO_4$ a moins d'impact que Na_2SO_4 et K_2SO_4 sur l'hydratation du sucre. Cette inversion de séquence par rapport aux résultats précédents (cations monovalents et divalents) s'explique par la concentration des cations présents en solution. En effet, pour une molalité en électrolyte donnée, la concentration des cations divalents est deux fois plus faible que celle des cations monovalents, ce qui explique la déshydratation plus faible observée en présence de $MgSO_4$, comparée à celle en présence de Na_2SO_4 et K_2SO_4 dans ces conditions.

Les résultats montrent qu'en présence de SO_4^{2-} , le nombre d'hydratation des sucres diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de coordinations total de l'électrolyte (Figure VI-4). Les coefficients de régression linéaire sont, pour tous les sucres, supérieurs à 0,94. Comme précédemment, la déshydratation des sucres augmente avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre. En effet, les pentes des droites pour le xylose, glucose et saccharose sont respectivement de -0,02, -0,03 et -0,05. De même qu'en présence de Cl^- , les valeurs du nombre d'hydratation de chaque sucre, obtenues par extrapolation de la droite à $CN=0$, sont égales aux valeurs calculées à partir des volumes molaires partiels standards.

Cette représentation ne peut être effectuée pour des électrolytes contenant Cl⁻, en raison de la faible influence de cet anion sur l'hydratation du sucre. La prise en compte du nombre de coordinations de Cl⁻ a pour effet de surestimer l'impact de cet anion sur l'hydratation du sucre.

Pour synthétiser, en présence d'un anion présentant de faibles interactions avec le sucre, comme Cl⁻, le nombre d'hydratation des sucres varie linéairement avec le nombre de coordinations des cations, pour une concentration en cation donnée. Cependant, cette représentation ne permet pas de distinguer des cations de valences différentes ayant des nombres de coordinations identiques comme K⁺ et Mg²⁺.

En présence d'un anion interagissant avec le sucre, comme SO₄²⁻, le nombre d'hydratation des sucres varie linéairement avec le nombre de coordinations total de l'électrolyte, pour une concentration en électrolyte donnée.

En présence de Cl⁻, comme de SO₄²⁻, la pente des droites augmente avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre.

Dans le chapitre III, les nombres d'hydratation des sucres ont été calculés pour différentes concentrations en électrolyte (*cf.* Chapitre III, Tableau III-8 à 10). Il a été montré que la déshydratation des sucres est d'autant plus importante que la concentration en électrolyte augmente.

Afin de mettre en évidence l'impact de la concentration en électrolyte, les nombres d'hydratation des sucres, pour un anion fixé, sont comparés aux nombres de coordinations des ions. Sur la Figure VI-5, les nombres d'hydratation des sucres sont représentés en fonction des nombres de coordinations des cations d'électrolytes contenant Cl⁻, pour différentes molalités en cation. La Figure VI-6 montre l'évolution des nombres d'hydratation des sucres en fonction des nombres de coordinations total des ions d'électrolytes contenant SO₄²⁻, pour différentes molalités en électrolyte.

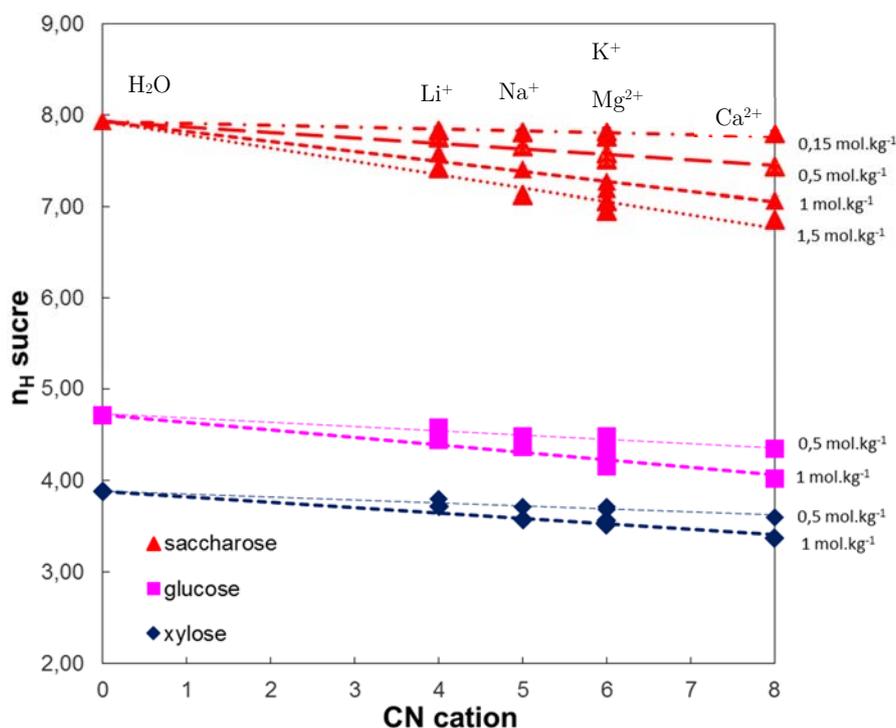


Figure VI-5 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction du nombre de coordinations des cations (CN_{cation}) dans des électrolytes contenant Cl, pour différentes molalités en cation.

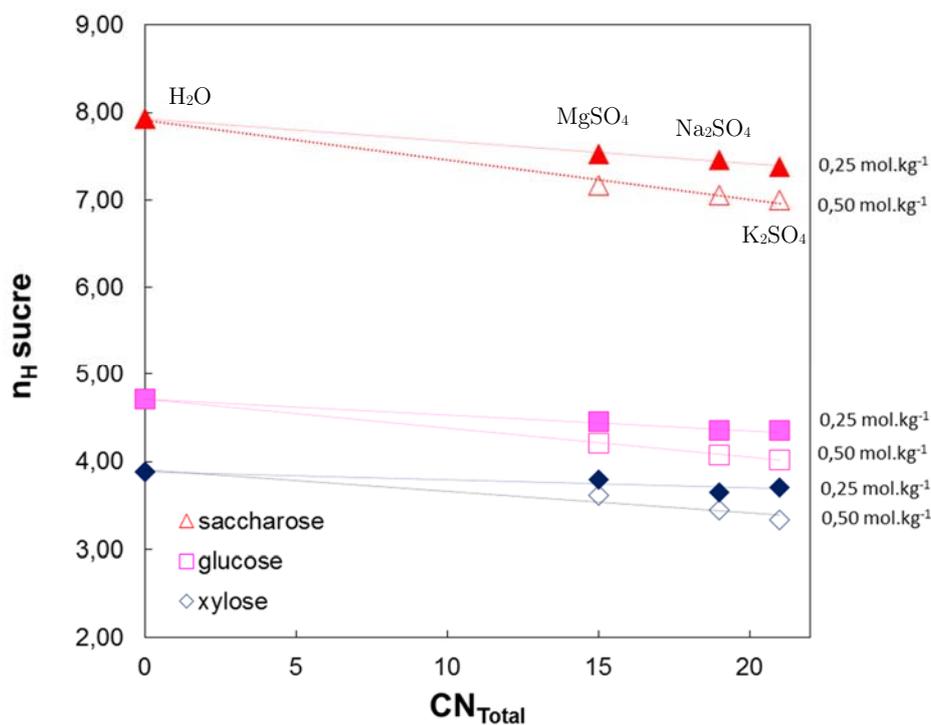


Figure VI-6 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction du nombre de coordinations total de l'électrolyte (CN_{Total}), dans des électrolytes contenant SO₄²⁻, pour différentes molalités en électrolyte.

En présence de Cl⁻ ou de SO₄²⁻ et quelle que soit la molalité en électrolyte, le nombre d'hydratation des sucres diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de coordinations des cations pour Cl⁻ et du nombre de coordinations total de l'électrolyte pour SO₄²⁻. Les Figures VI-5 et VI-6 montrent que les pentes des droites sont d'autant plus élevées que la molalité en électrolyte augmente, en raison de la déshydratation croissante des sucres.

Ainsi, afin de prendre en compte l'influence de la concentration en électrolyte, le nombre d'hydratation des sucres est mis en parallèle avec le produit du nombre de coordinations des ions par leur concentration, selon les relations suivantes :

$$\overline{CN}_{cation} = CN_{cation} \cdot m_{cation}, \text{ pour les électrolytes contenant Cl}^- \quad (\text{VI-1})$$

$$\overline{CN}_{Total} = \sum_i CN_i \cdot m_i, \text{ pour les électrolytes contenant SO}_4^{2-} \quad (\text{VI-2})$$

Avec

- CN_{cation} : nombre de coordinations des cations de l'électrolyte
- CN_i : nombre de coordinations des ions de l'électrolyte (cations anions)
- m_{cation} : molalité en cation
- m_i : molalité en ions (cations et anions)

L'évolution des nombres d'hydratation des sucres, pour différentes molalités en électrolyte, est représentée en fonction de \overline{CN}_{cation} pour les électrolytes contenant Cl⁻ sur les Figures VI-6. Cette évolution est représentée d'une part pour les électrolytes contenant des ions monovalents (Figure VI-7-a) et d'autre part pour des électrolytes contenant des ions divalents (Figure VI-7-b). En effet, une légère différence des nombres d'hydratation des sucres en présence de cations possédant le même nombre de coordinations mais de valences différentes (K⁺ et Mg²⁺) a été précédemment mis en évidence.

L'évolution des nombres d'hydratation des sucres, pour différentes molalités en électrolyte, est représentée sur la Figure VI-8 en fonction de \overline{CN}_{Total} pour les électrolytes contenant SO₄²⁻.

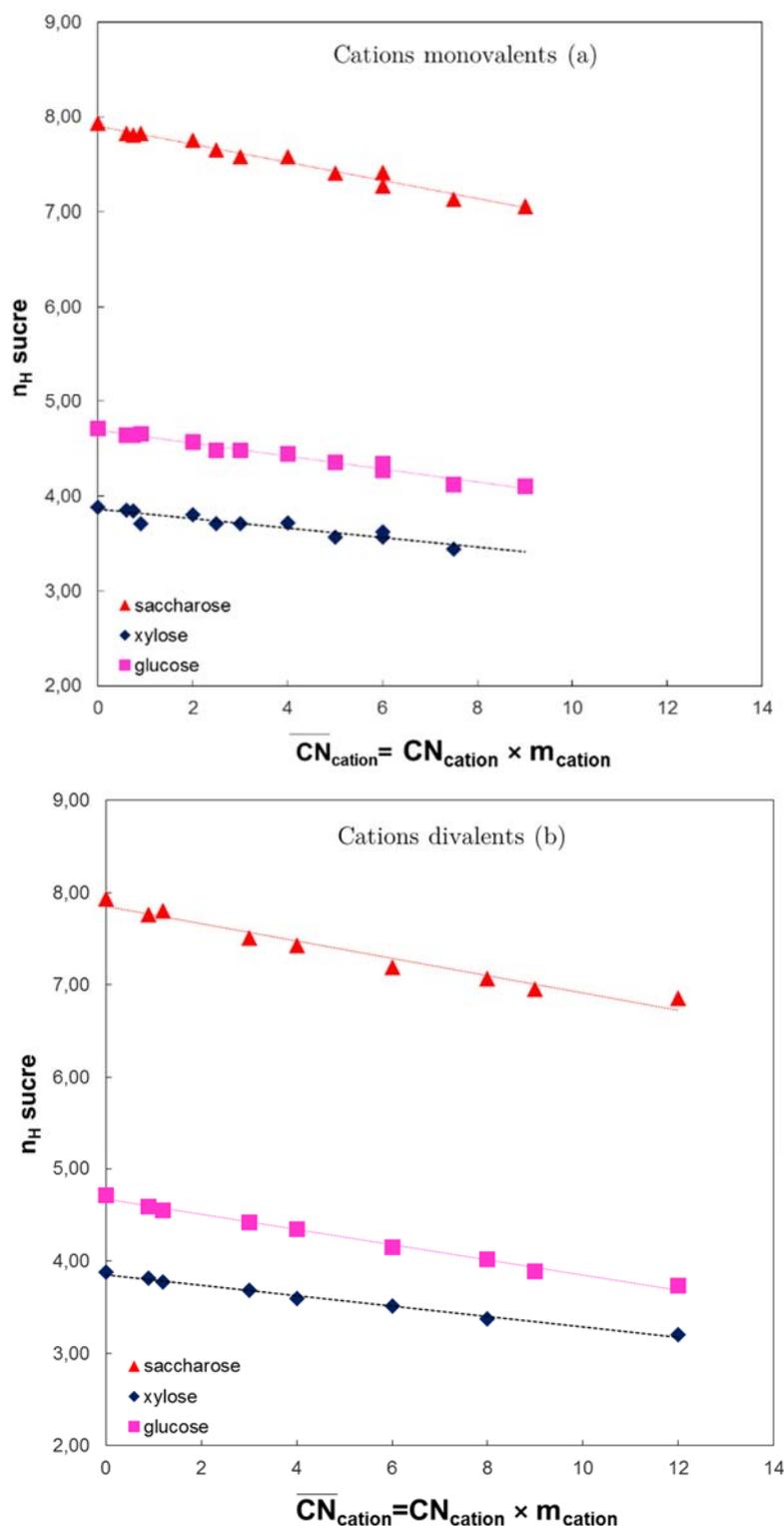


Figure VI-7 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction du produit du nombre de coordinations des cations de l'électrolyte par leur concentration, $\overline{CN}_{\text{cation}}$, dans des électrolytes contenant Cl, pour différentes molalités en électrolyte (de 0 à 1,5 mol.kg⁻¹). Cations monovalents (Li^+ , Na^+ , K^+) (a). Cations divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+}) (b).

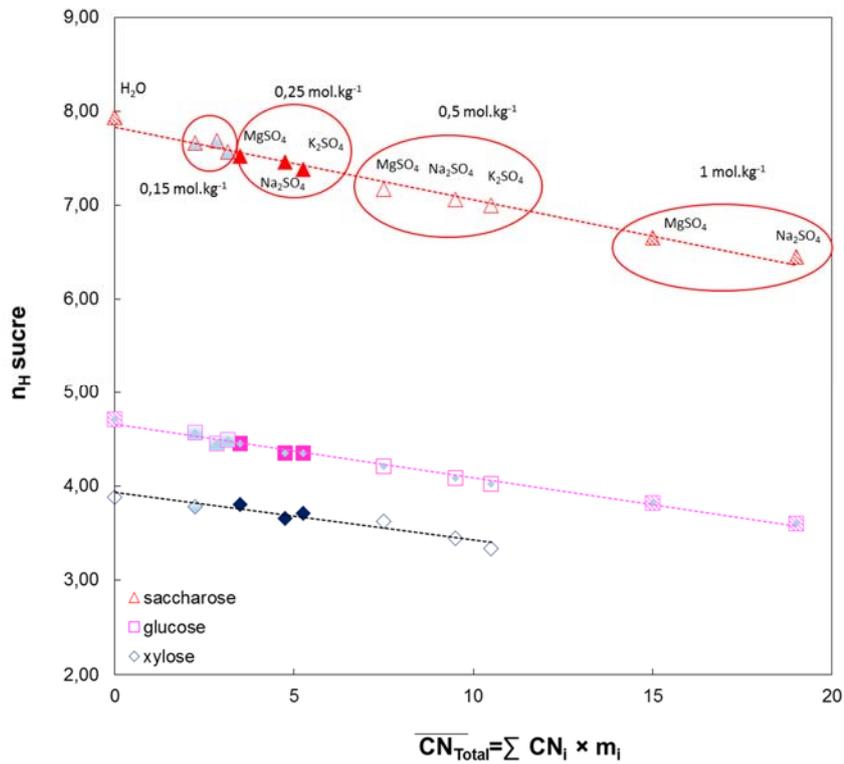


Figure VI-8 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H sucre) en fonction de la somme des produits des nombres de coordinations des ions de l'électrolyte par leur concentration, \overline{CN}_{Total} , dans des électrolytes contenant SO_4^{2-} , pour différentes molalités en électrolyte (de 0 à 2 mol.kg⁻¹).

Pour chacun des sucres et quelle que soit la concentration en électrolyte, les résultats montrent que les nombres d'hydratation des sucres évoluent linéairement en fonction du \overline{CN}_{cation} (électrolytes contenant Cl⁻) ou en fonction du \overline{CN}_{Total} (électrolytes contenant SO_4^{2-}).

Pour synthétiser, pour un sucre donné, les relations suivantes sont obtenues :

- Pour une valence en cation donnée et en présence d'un anion ayant peu d'interactions avec le sucre, comme Cl^- :

$$n_H = K * \overline{CN}_{cation} + n_{hH_2O} \quad (\text{VI-3})$$

Soit

$$n_H = K * (CN_{cation} \cdot m_{cation}) + n_{hH_2O} \quad (\text{VI-4})$$

Avec K correspondant à la pente de chaque droite et n_{hH_2O} au nombre d'hydratation des sucres dans l'eau

- En présence d'un anion interagissant avec le sucre, comme SO_4^{2-} :

$$n_H = K' * \overline{CN}_{Total} + n_{hH_2O} \quad (\text{VI-5})$$

Soit

$$n_H = K' * \sum_i CN_i \cdot m_i + n_{hH_2O} \quad (\text{VI-6})$$

En présence de Cl^- comme de SO_4^{2-} , les pentes des droites, K et K' augmentent avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre.

I.2.3 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C+}$)

Dans le chapitre V, l'influence du cation sur l'hydratation des sucres à l'échelle moléculaire a été mise en évidence par la détermination du nombre d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C+}$). En effet, il a été montré que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des ions dans l'eau.

La Figure VI-9 représente l'évolution du nombre d'hydratation du saccharose pour différentes molalités en cation dans des électrolytes contenant Cl^- , en fonction du nombre d'interactions entre le saccharose et le cation.

Cette figure montre que, pour une molalité en électrolyte donnée, le nombre d'hydratation du saccharose diminue linéairement lorsque le nombre d'interactions saccharose / cation augmente. D'autre part, les pentes des droites sont d'autant plus élevées que la molalité en électrolyte augmente, du fait de la déshydratation croissante des sucres.

Le nombre d'interactions sucre / cation paraît sous-estimé pour Na^+ . En effet, pour un nombre de molécules d'eau fixé dans le système, le nombre d'interactions sucre /

cation est un nombre entier dont la variation n'est pas nécessairement observable et quantifiable pour de faibles variations des interactions sucre / cation.

La représentation du nombre d'hydratation du saccharose en fonction du nombre d'interactions saccharose / cation est possible pour des électrolytes contenant Cl^- , pour lesquels l'influence de l'anion est faible et le nombre d'interactions sucre / anion négligeable. Par contre, en présence d'un anion présentant de fortes interactions avec le sucre, comme SO_4^{2-} , nous avons montré précédemment avec le nombre de coordinations que l'impact de l'anion doit être considéré. Cela nécessite la détermination du nombre d'interactions sucre / anion, ce qui n'a pas été possible dans le cadre de cette étude en raison de l'impossibilité d'atteindre la dissociation complète des électrolytes en présence de SO_4^{2-} .

Dans le cas du xylose et du glucose, cette représentation n'est pas pertinente car comme mentionné précédemment, la variation de $n_{\text{inter S/C}^+}$ de ces sucres en présence des différents cations est moins sensible que celle du saccharose, en raison d'un nombre de groupements hydrophiles plus faible.

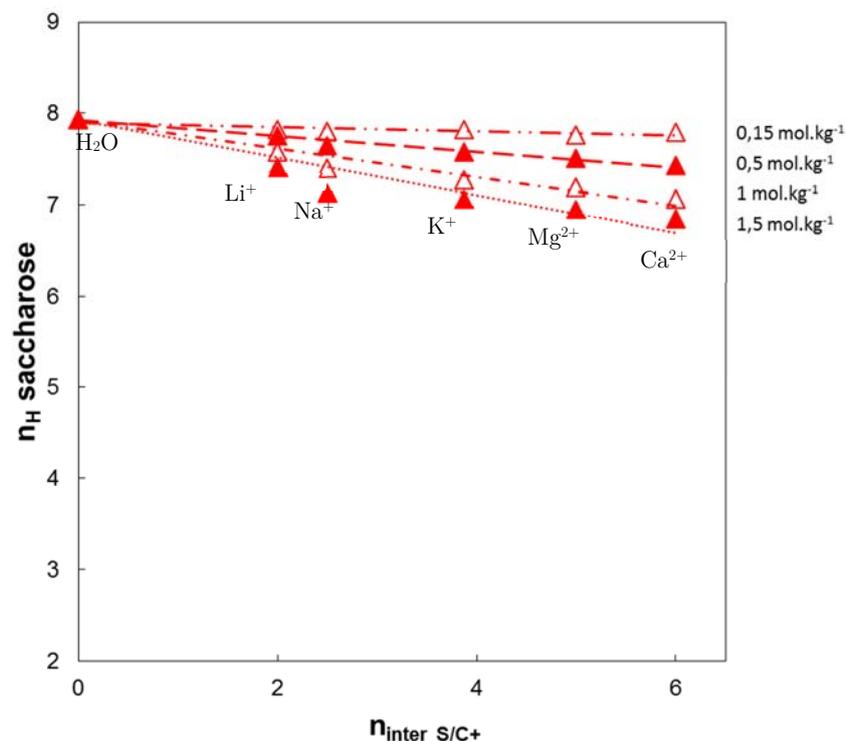


Figure VI-9 : Evolution du nombre d'hydratation du saccharose (n_H saccharose) pour différents électrolytes (LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2) et différentes molalités en électrolyte en fonction du nombre du nombre d'interactions saccharose / cation ($n_{\text{inter S/C}^+}$).

Comme pour le nombre de coordinations des cations, l'influence de la concentration en cation est considérée en effectuant le produit du nombre d'interactions sucre / cation par la concentration des cations de l'électrolyte, selon la relation suivante :

$$\overline{n_{inter}} = n_{inter\ S/C+} \cdot m_{cation}, \text{ pour les électrolytes contenant Cl}^- \quad (\text{VI-7})$$

Avec

- $n_{inter\ S/C+}$: nombre d'interactions sucre / cation
- m_{cation} : molalité en cation

L'évolution des nombres d'hydratation des sucres, pour différentes molalités en électrolyte est représentée en fonction de $\overline{n_{inter}}$ sur la Figure VI-10.

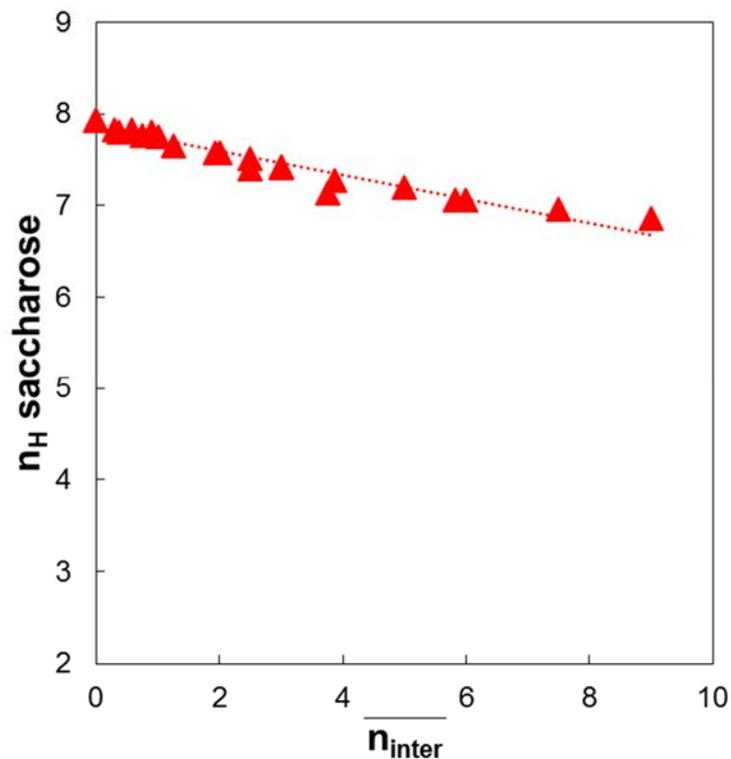


Figure VI-10 : Evolution du nombre d'hydratation du saccharose ($n_H \text{ saccharose}$) en fonction du produit du nombre d'interactions saccharose / cation, par la concentration en cation (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), $\overline{n_{inter}}$, dans des électrolytes contenant Cl^- , pour différentes molalités en électrolyte (de 0 à $1,5 \text{ mol.kg}^{-1}$).

La Figure VI-10 montre que, pour un sucre donné, le nombre d'hydratation du saccharose, pour différentes concentrations en électrolyte, diminue linéairement en fonction de $\overline{n_{inter}}$, ce qui permet d'établir la relation suivante :

$$n_H = K'' * \overline{n_{inter}} + n_{hH_2O} \quad (VI-8)$$

Soit (VI-9)

$$n_H = K'' * (n_{inter\ s/c+} \cdot m_{cation}) + n_{hH_2O}$$

avec K'' correspondant à la pente de la droite et n_{hH_2O} au nombre d'hydratation des sucres dans l'eau.

Remarque : sur la Figure VI-10, les points qui s'écartent légèrement de la droite correspondent aux électrolytes contenant Na^+ , où, comme remarqué précédemment, $n_{inter\ s/c+}$ est légèrement sous-estimé.

Finalement, contrairement au nombre de coordinations des cations, la mise en parallèle du nombre d'hydratation des sucres et du nombre d'interactions sucre / cation permet clairement de distinguer l'impact des cations de différentes valences et de même nombre de coordinations (K^+ et Mg^{2+}). Toutefois, les difficultés rencontrées pour déterminer le nombre d'interactions sucre / ion à l'échelle moléculaire (sensibilité, dissociation des électrolytes) ne permettent pas d'établir la corrélation entre le nombre d'hydratation du sucre et le nombre d'interactions sucre / ion pour l'ensemble des systèmes sucre / électrolyte étudiés dans ces travaux.

I.2.4 Synthèse : deshydratation des sucres vs. propriétés des ions

Le Tableau VI-2 résume l'impact des propriétés des ions sur l'hydratation des sucres. Les relations obtenues au cours de la présente étude sont également rappelées.

La contribution principale à la deshydratation des sucres en présence d'électrolyte est gouvernée par la valence des ions. En effet, les ions divalents (anions et cations) deshydratent davantage les sucres que les ions monovalents. L'augmentation de la deshydratation des sucres avec la valence des ions est due à l'augmentation des interactions électrostatiques attractives sucre / ion. Au niveau microscopique, lorsque l'énergie d'interaction sucre / ion augmente ($H_{S/X}$), le nombre d'interactions sucre / ion augmente ($n_{inter\ s/X}$) et la deshydratation des sucres se traduit par une baisse de l'énergie d'hydratation des sucres ($H_{S/W}$). A l'échelle macroscopique, la deshydratation des sucres se manifeste par la baisse du nombre d'hydratation des sucres (n_H).

Pour une valence en cation donnée, une contribution secondaire liée à la taille des cations est également mise en évidence. En effet, la deshydratation des sucres augmente avec la taille du cation de l'électrolyte. A l'échelle microscopique, pour une valence en cation donnée, le nombre de coordinations du cation (CN_{cation}) augmente avec la taille du

cation et permet au cation de créer davantage d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C+}$). Cette augmentation des interactions sucre / cation a pour effet de déshydrater à la fois le sucre et le cation, et se traduit par une baisse de l'énergie d'hydratation des deux espèces ($H_{S/W}$, $H_{C+/W}$). A l'échelle macroscopique, pour une valence en cation donnée, la déshydratation des sucres se caractérise par une diminution du nombre d'hydratation des sucres (n_H) avec l'augmentation de la taille des cations.

La mise en parallèle des propriétés d'hydratation des ions et des sucres aux différentes échelles, permet d'établir des corrélations quantitatives entre les grandeurs microscopiques (CN , $n_{inter\ S/C+}$) et macroscopiques (n_H).

En présence d'un anion présentant des interactions faibles avec le sucre, comme Cl⁻, la déshydratation du sucre dépend principalement de la nature du cation de l'électrolyte. Pour une valence en cation donnée, le nombre d'hydratation des sucres (n_H) varie linéairement avec le produit du nombre de coordinations des cations (CN_{cation}), par leur molalité (m_{cation}) (cf. Relation VI-1, Tableau VI-2). Dans le cas du saccharose, la relation linéaire obtenue entre le nombre d'hydratation du sucre et le nombre d'interactions saccharose / cation, permet de s'affranchir de la valence du cation (cf. Relation VI-2, Tableau VI-2).

En présence d'un anion interagissant avec le sucre, comme SO₄²⁻, le nombre d'hydratation des sucres (n_H) évolue linéairement en fonction de la somme des produits des nombres de coordinations des ions de l'électrolyte (CN_i), par leur molalité (m_i) (cf. Relation VI-3, tableau VI-2).

Dans tous les cas, les pentes des droites, K , K' et K'' augmentent avec le nombre de groupements hydrophiles que contient chaque sucre.

En résumé, l'étude des propriétés d'hydratation des ions et des sucres à l'échelle microscopique permet de progresser dans la compréhension des mécanismes d'interactions et plus particulièrement l'impact des propriétés des ions sur l'hydratation des sucres (valence, taille). Par ailleurs, les relations quantitatives établies entre les grandeurs caractérisant les propriétés d'hydratation obtenues aux différentes échelles permettent d'envisager l'estimation du nombre d'hydratation des sucres en fonction de la composition ionique à partir de la connaissance des propriétés d'hydratation des ions à l'échelle moléculaire (nombre de coordinations ou nombre d'interactions sucre / cation).

Tableau VI-2 : Impact des propriétés des ions sur l'hydratation des sucres. Avec :

- A^- : anion, C^+ : cation, E : électrolyte, S : sucre, X : cation ou anion, W : eau
- n_H : nombre d'hydratation des sucres
- n_{hH_2O} : nombre d'hydratation des sucres dans l'eau
- $H_{a/b}$: énergie d'interaction entre a et b
- CN_{cation} : nombre de coordinations du cation
- m_i : molalité de l'ion i
- m_{cation} : molalité du cation
- $n_{inter\ a/b}$: nombre d'interactions entre a et b

DESHYDRATATION CROISSANTE DES SUCRES EN PRESENCE D'ELECTRO- LYTES	
Cations : $Li^+ < Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$	
Anions : $Cl^- < SO_4^{2-}$	
Contribution principale : Valence ions	Contribution secondaire : Taille cations (valence fixée)
\uparrow valence \Rightarrow \uparrow Déshydratation	\uparrow taille \Rightarrow \uparrow Déshydratation
\uparrow Interactions électrostatiques attractives sucre / ion	\uparrow $CN_{cation} \Rightarrow$ Capacité des cations à former des interactions directes avec le sucre
Echelle microscopique	\uparrow Valence \Rightarrow $\uparrow H_{S/X}$, $\uparrow n_{inter\ S/X}$, $\downarrow H_{S/W}$ \uparrow Taille \Rightarrow $\uparrow CN_{cation}$, $n_{inter\ S/C+}$ \uparrow , $\downarrow H_{S/W}$, $\downarrow H_{C+/W}$,
Echelle macroscopique	\uparrow Valence \Rightarrow $\downarrow n_H$ \uparrow Taille \Rightarrow $\downarrow n_H$
Propriétés d'hydratation aux différentes échelles : relations quantitatives	
Grandeurs microscopiques (CN, $n_{inter\ S/C+}$) / Grandeurs macroscopiques (n_H)	
$n_{inter\ S/A} \sim 0$ Cas Cl^-	$n_H = K * (CN_{cation} * m_{cation}) + n_{hH_2O}$ (VI-1) pour une valence cation donnée $n_H = K' * (n_{inter\ S/C+} * m_{cation}) + n_{hH_2O}$ (VI-2) pour toutes valences en cation (seulement saccharose)
$n_{inter\ S/A} \neq 0$ Cas SO_4^{2-}	$n_H = K'' * \sum_i CN_i * m_i + n_{hH_2O}$ (VI-3) pour toutes valences en cation
Dans tous les cas, $\uparrow K, K', K''$ avec \uparrow nombre de groupements hydrophiles des sucres	

II. Propriétés d'hydratation et grandeurs de transfert

II.1 Grandeurs de transfert

La mise en parallèle des grandeurs caractérisant l'hydratation des espèces et les grandeurs de transfert est effectuée à partir des grandeurs de transfert de sucre obtenues au laboratoire, dans le cadre des travaux de thèse de Virginie Boy. Ces mesures ont été effectuées en régime de diffusion et de filtration au travers d'une membrane de NF pour différents systèmes sucre / électrolyte [2,7]. Dans les deux régimes de transfert, une augmentation du transfert des sucres due à la présence d'électrolyte a été montrée.

L'étude de l'impact de l'électrolyte sur les propriétés du matériau de la membrane a été réalisée à partir des flux de diffusion obtenus avec des systèmes sucre / eau et une membrane préalablement conditionnée dans l'électrolyte. Les résultats, reportés dans le Tableau VI-2, ont montré que le flux de soluté ($J_{S,W}$) est faiblement influencé par la nature de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane. Par conséquent, l'influence de la présence de l'électrolyte sur le transfert de sucre, quantifiée par le flux additionnel, a été attribué aux modifications des propriétés du sucre en solution. Le flux additionnel, J , est exprimé par la différence entre le flux de sucre en présence d'électrolyte et le flux dans l'eau, $J_{S,EF}-J_{S,W}$. Ces travaux ont également montré que l'augmentation du transfert de sucre, due à l'impact de l'électrolyte sur les propriétés du soluté, est plus importante en présence d'ions divalents qu'en présence d'ions monovalents (*cf.* Tableau VI-2).

Par ailleurs, ces travaux ont également mis en évidence qu'en régime de filtration, l'augmentation du transfert de sucre est liée à la concentration en électrolyte dans le perméat.

Tableau VI-2 : Flux de sucre dans l'eau avec une membrane conditionnée dans l'électrolyte ($J_{s,w}$), flux de sucre dans l'électrolyte ($J_{s,el}$) et flux additionnel de sucre J . $[sucre] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Cation] = 1 \text{ éq.L}^{-1}$ - Régime de diffusion [2].

Sucre	Electrolyte	$J_{s,w}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$)	$J_{s,el}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$)	$J =$ $J_{s,el} - J_{s,w}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$)
Xylose	NaCl	4,3	7,5	3,2
	Na ₂ SO ₄	5,1	15,3	10,2
	MgCl ₂	5,1	13,2	8,1
	CaCl ₂	4,9	11,6	6,7
Glucose	NaCl	1,6	4,6	3,0
	Na ₂ SO ₄	1,6	12,1	10,5
	MgCl ₂	2,2	14,4	12,2
	CaCl ₂	1,6	12,1	10,5
Saccharose	NaCl	0,5	0,7	0,2
	Na ₂ SO ₄	0,6	6,3	5,7
	MgCl ₂	8,3	18,3	10,0
	CaCl ₂	11,3	22,8	11,5

L'influence de la concentration en électrolyte a également été étudiée au cours des travaux de Boy et al. [2]. Les valeurs de flux additionnel de sucre, pour différentes concentrations en Na₂SO₄ en régime de diffusion et pour différentes concentrations en NaCl en mode filtration, sont respectivement reportées dans les Tableaux VI-3 et VI-4. Dans les deux modes (diffusion ou filtration), l'augmentation de la concentration en électrolyte conduit à l'augmentation du flux additionnel de sucre.

Tableau VI-3 : Flux additionnel de xylose, glucose et saccharose (ΔJ) en présence de Na_2SO_4 à différentes concentrations [2].
[Sucre] = 1 mol.L⁻¹ – Régime de diffusion

Régime de diffusion		
Sucre	[Na ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-7}$ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
Xylose	0,25	2,4
	0,50	10,2
	1	19,9
Glucose	0,25	3,4
	0,5	10,5
Saccharose	0,25	2
	0,5	5,7

Tableau VI-4 : Flux additionnel de xylose et de glucose (ΔJ) en présence de NaCl à différentes concentrations [7].

[Sucre] = 0,1 mol.L⁻¹ – Régime de filtration
 $J_V = 0,5 \times 10^{-5}$ m³.m⁻².s⁻¹

Régime de filtration		
Sucre	[NaCl] (mol.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-7}$ mol.m ⁻² .s ⁻¹)
Xylose	0,25	8,3
	0,5	16,1
	1	24,6
Glucose	0,25	5,3
	0,5	19,5
	1	29,7

Afin d'évaluer l'impact du cation de l'électrolyte sur le transfert des sucres, des données complémentaires ont été apportées dans la présente étude. Les expériences ont été réalisées en mode diffusion, afin de s'affranchir de l'influence du transfert des ions sur la variation des flux de sucre. L'étude du transfert de matière a été réalisée pour le glucose, dans des électrolytes contenant Cl⁻ (LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂), pour une concentration en glucose et en cation fixée à 1 mol.kg⁻¹. Les valeurs de flux de sucre sont reportées dans le Tableau VI-5. Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures, chaque expérience a été au minimum réalisée deux fois. Les valeurs de flux de sucre obtenues au cours de l'étude de Boy et al. [2] pour des conditions similaires, sont indiquées entre parenthèses pour comparaison.

Tableau VI-5 : Flux de glucose dans l'eau avec une membrane conditionnée dans l'électrolyte ($J_{s,w}$), flux de glucose dans l'électrolyte ($J_{s,ei}$) et flux additionnel de glucose J . Molalités en cation et glucose = 1 mol.kg⁻¹. Valeurs données entre parenthèses issues de [2]- Régime de diffusion.

Solution	$J_{s,w}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)	$J_{s,ei}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)	$J =$ $J_{s,ei} - J_{s,w}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$)
NaCl	4,7 (1,6)	8,6 (4,6)	3,9 (3)
LiCl	2,8	10,0	7,2
KCl	2,7	11,4	8,7
MgCl ₂	4,6 (2,2)	16,6	12,0
CaCl ₂	4,6 (1,6)	25,2	20,6

Les valeurs obtenues dans la présente étude sont du même ordre de grandeur que celles obtenues au cours des travaux de Boy et al. [2]. Toutefois, les différences observées s'expliquent par des conditions hydrodynamiques différentes au voisinage de la membrane (cellules de diffusion différentes) d'une part, et par l'utilisation d'échantillons de membrane différents qui peuvent présenter des caractéristiques distinctes d'autre part.

Les flux de sucre dans l'eau ($J_{s,w}$) mesurés dans la présente étude, pour la membrane conditionnée avec NaCl, MgCl₂ et CaCl₂ sont identiques. Ces résultats concordent avec ceux des travaux de Boy et al. [2], où des flux de glucose identiques avaient également été mesurés en présence de membranes conditionnées avec ces mêmes électrolytes (*cf.* Tableaux VI-2 et VI-5). Pour la membrane conditionnée avec LiCl et KCl, les valeurs de $J_{s,w}$ sont légèrement plus faibles que celles mesurées dans les autres électrolytes. Le flux de soluté est ainsi légèrement influencé par la nature de l'électrolyte utilisé pour conditionner la membrane. La compréhension de ce phénomène n'est pas l'objet de cette étude.

D'autre part, l'ensemble des résultats montre que le flux de sucre augmente en présence d'électrolyte ($J_{s,ei} > J_{s,w}$). En effet, pour un électrolyte donné, le flux de sucre est systématiquement plus élevé que celui dans l'eau (facteur de 1,5 à 6). Le flux de glucose dans l'eau est compris entre 2,7 et 4,7.10⁻⁷ mol.m².s⁻¹, tandis qu'il est compris entre 8,6 et 25,2 .10⁻⁷ mol.m².s⁻¹ dans les systèmes glucose / électrolyte. Comme mentionné précédemment, les modifications de transfert du sucre proviennent donc essentiellement des modifications des propriétés du sucre en présence d'électrolyte.

Les résultats présentés dans le Tableau VI-5 confirment que le flux additionnel de glucose (J) dépend de la nature de l'électrolyte et que l'augmentation de flux de sucre est supérieure dans des électrolytes contenant des cations divalents que dans ceux contenant des cations monovalents.

II.2 Relation entre le transfert de sucre et les propriétés des espèces

Les résultats reportés dans le Tableau VI-5 montrent que le flux additionnel de glucose (J) dans les électrolytes suit la séquence suivante :



Par ailleurs, il a été mis en évidence que la déshydratation des sucres augmente selon la séquence suivante :



Ainsi, en ce qui concerne l'influence de la nature du cation, nous pouvons observer un bon accord entre les deux séquences caractérisant l'augmentation du transfert de sucre et leur déshydratation en présence d'électrolyte, à l'exception d'une inversion de séquence en présence de LiCl et NaCl. Ce phénomène n'a pas été particulièrement étudié dans le cadre de ces travaux.

Toutefois, afin d'établir des corrélations quantitatives entre les propriétés d'hydratation des espèces et les grandeurs caractérisant le transfert de sucre, nous avons fait le choix d'écartier les données obtenues avec Li⁺, en supposant l'existence d'interactions spécifiques entre le soluté et la membrane en présence de Li⁺. En effet, comme mentionné précédemment, la valeur de $J_{S,W}$ pour une membrane conditionnée LiCl est plus faible que celles mesurées dans les autres électrolytes (NaCl, MgCl₂ et CaCl₂).

Les propriétés d'hydratation des espèces considérées pour établir des corrélations avec le flux additionnel (J), qui caractérise le transfert de sucre, sont le nombre de coordinations des ions (CM), le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C+}$) ainsi que le nombre d'hydratation (n_H). Comme mentionné précédemment, en raison des faibles variations observées, l'enthalpie d'hydratation du glucose en présence des cations ($H_{S/W}$), qui caractérise l'hydratation des espèces à l'échelle moléculaire, n'a pas été considérée.

II.2.1 Relation entre le nombre de coordinations du cation (CN), le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{\text{inter S/C}^+}$) et le transfert de sucre (J)

La première partie de ce chapitre a montré qu'une étroite relation existe entre les nombres de coordinations des cations des électrolytes contenant Cl⁻, et la déshydratation des sucres. Comme mentionné précédemment, la nature du cation de l'électrolyte impacte le flux additionnel de sucre. Ainsi, il est proposé de mettre en parallèle le nombre de coordinations des cations avec le flux additionnel de sucre, dans les différents électrolytes contenant Cl⁻ (Tableau VI-5).

La variation des nombres de coordinations des cations (CN_{cation}) de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺, sont représentés sur la Figure VI-11, en fonction du flux additionnel de glucose (J), en régime de diffusion, en présence de NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂.

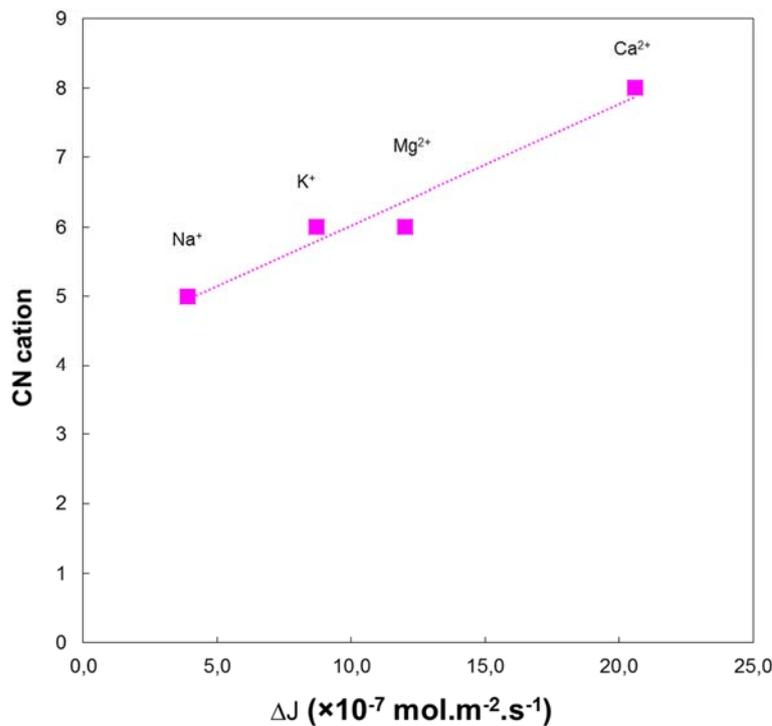


Figure VI-11 : Evolution du nombre de coordinations des cations (CN_{cation}) de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺, en fonction du flux additionnel de glucose (J), mesuré en présence de NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂. $[glucose] = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, $[cation] = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ - Régime de diffusion.

La Figure VI-11 montre que le flux additionnel de glucose augmente linéairement avec le nombre de coordinations des cations de l'électrolyte.

Toutefois, comme mentionné précédemment, nous pouvons observer que le nombre de coordinations des cations est un paramètre qui ne permet de distinguer l'impact des cations de différentes valences et de même nombre de coordinations (K⁺ et Mg²⁺), sur le flux additionnel de glucose. Contrairement au nombre de coordinations des cations, le nombre d'interactions sucre / cation permet de distinguer ces ions. Ainsi, sur la Figure

VI-12, est représentée l'évolution du nombre d'interactions sucre / cation en fonction du flux additionnel de sucre.

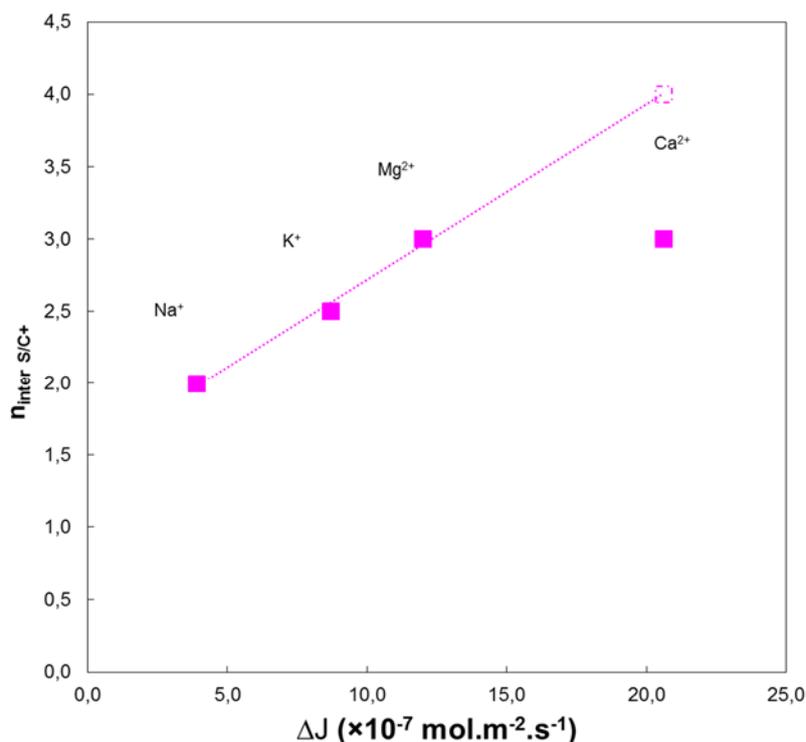


Figure VI-12 : Evolution du nombre d'interactions glucose / cation ($n_{inter\ S/C+}$) en fonction du flux additionnel de glucose en présence de NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂, (J).

$[glucose] = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, $[cation] = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$. Symboles pleins : $n_{inter\ Ca^{2+}}=3$; Symbole vide : $n_{inter\ Ca^{2+}}=4$ - Régime de diffusion

La Figure VI-12 montre que l'augmentation du flux est liée à l'augmentation du nombre d'interactions sucre / cation et donc à l'augmentation de la déshydratation du sucre. Une relation linéaire est établie entre le nombre d'interactions sucre / cation et le flux additionnel de glucose à l'exception de Ca²⁺, car les nombres d'interactions glucose / Mg²⁺ et glucose / Ca²⁺ sont identiques ($n_{inter\ Glu/Mg^{2+}} = n_{inter\ Glu/Ca^{2+}} = 3$).

Comme évoqué précédemment, le nombre d'interactions sucre / cation est un nombre entier dont la variation n'est pas nécessairement observable et quantifiable pour de faibles variations des interactions sucre / cation. Ainsi, comme observé dans le cas du saccharose, nous pouvons nous attendre à ce que le nombre d'interactions glucose / cation soit supérieur en présence de Ca²⁺, qu'en présence de Mg²⁺. En effet, Ca²⁺ est capable de créer davantage d'interactions avec le glucose que Mg²⁺, en raison de son nombre de coordinations plus élevé. Ainsi, comme observé sur la Figure VI-12, une relation linéaire est obtenue entre le nombre d'interactions glucose / cation et son flux additionnel pour l'ensemble des cations, en augmentant le nombre d'interactions glucose / Ca²⁺ d'une unité ($n_{inter\ Glu/Ca^{2+}} = 4$).

II.2.2 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres (n_H) et leur transfert (J)

Afin d'étudier l'influence du cation de l'électrolyte sur le flux additionnel de sucre, les nombres d'hydratation du sucre et les valeurs de flux additionnel de sucre en présence d'électrolytes contenant Cl⁻ sont mis en parallèle (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂). Ces valeurs sont reportées dans le Tableau VI-6. La Figure VI-13 représente l'évolution du nombre d'hydratation du glucose en fonction du flux additionnel de glucose pour différents électrolytes contenant Cl⁻. Elle montre qu'une très bonne corrélation relie l'augmentation du flux de glucose, en régime de diffusion, à la diminution du nombre d'hydratation du glucose en présence des différents électrolytes.

Tableau VI-6 : Flux additionnel de glucose, J ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et nombres d'hydratation du glucose correspondants, n_H , à 298,15K. Molalités en cation et glucose = 1 mol.kg⁻¹- Régime de diffusion.

Solution	$J = J_{s,El} - J_{s,w}$ ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	n_H
eau	0	4,71
NaCl	3,9	4,36
KCl	8,7	4,26
MgCl ₂	12,0	4,15
CaCl ₂	20,6	4,02

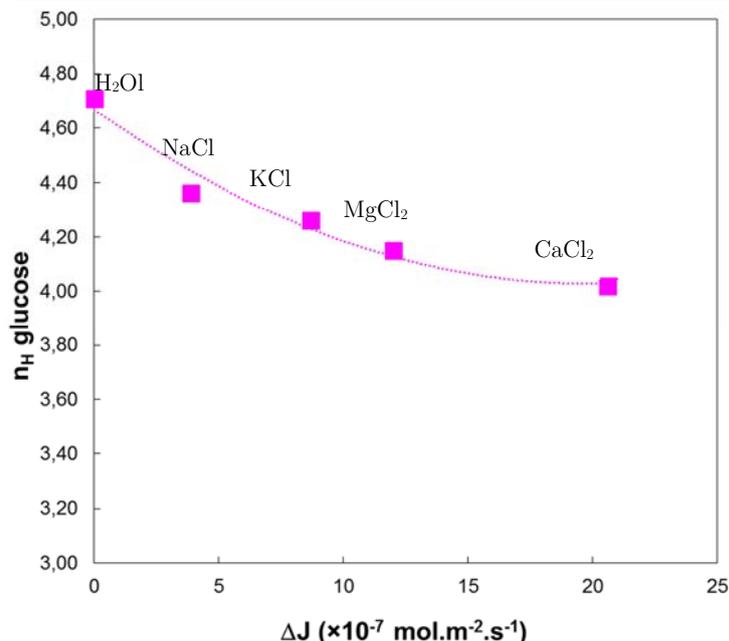


Figure VI-13 : Evolution du nombre d'hydratation du glucose ($n_H \text{ glucose}$) en fonction du flux additionnel de sucre (ΔJ) en présence de différents électrolytes (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂), à 298,15 K. Molalités en cation et en glucose = 1 mol.kg⁻¹ - Régime de diffusion.

Afin d'étudier l'influence de l'anion de l'électrolyte sur le flux additionnel de sucre, les nombres d'hydratation du sucre sont comparés aux valeurs de flux additionnel de sucre en présence d'électrolytes contenant un cation commun (Na^+) [2]. Ces valeurs sont présentées en Annexe A8.

Ainsi, l'évolution du nombre d'hydratation des sucres (glucose, xylose et saccharose) est représentée sur la Figure VI-14 en fonction du flux additionnel de sucre, en présence de NaCl et Na_2SO_4 , pour une molalité en cation donnée. Cette figure montre que l'augmentation de la densité de flux de sucre, plus importante avec Na_2SO_4 qu'avec NaCl , est liée à une déshydratation plus importante du sucre en présence de Na_2SO_4 .

L'évolution du nombre d'hydratation du saccharose en fonction de son flux additionnel fait apparaître une discontinuité (Figure VI-14). En effet, la taille du saccharose étant plus importante que celle des autres sucres, ce sucre nécessite une déshydratation plus importante pour voir son transfert au travers la membrane augmenter [7].

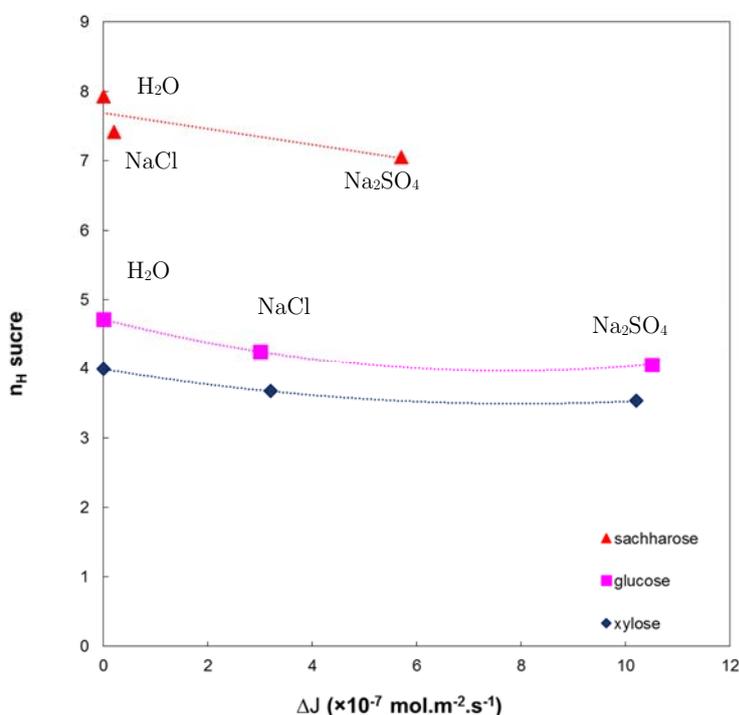


Figure VI-14 : Evolution du nombre d'hydratation du glucose (n_H) en fonction du flux additionnel de sucre (J), en présence de différents électrolytes (NaCl , Na_2SO_4), à 298,15 K. $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cation}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de diffusion [2].

L'étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte est effectuée à partir des données déterminées par Boy et al. (Tableau VI-3 et VI-4 [7]). En diffusion, les mesures de transfert de sucre ont été réalisées pour différentes concentrations en Na_2SO_4 et une concentration en sucre fixée à 1 mol.L⁻¹. En filtration, les mesures ont été effectuées pour différentes concentrations en NaCl et une concentration en sucre à 0,1 mol.L⁻¹. Les nombres d'hydratation des sucres correspondants, calculés pour les différentes concentrations en électrolyte, sont reportés en Annexe A8.

Les Figures VI-15 et VI-16 représentent l'évolution du nombre d'hydratation (n_H) du xylose, glucose et saccharose, en fonction du flux additionnel de sucre (J), pour un électrolyte donné (Na_2SO_4 et NaCl), à différentes concentrations et pour les deux régimes de transport (diffusion et filtration). Ces figures montrent que le flux additionnel de sucre augmente avec la diminution du nombre d'hydratation des sucres, qui lui-même diminue avec l'augmentation de la concentration en électrolyte.

Ainsi, dans la gamme de concentration étudiée, nous pouvons observer une relation quasiment linéaire entre l'augmentation du transfert du sucre à sa déshydratation, pour les deux régimes de transport (diffusion et filtration).

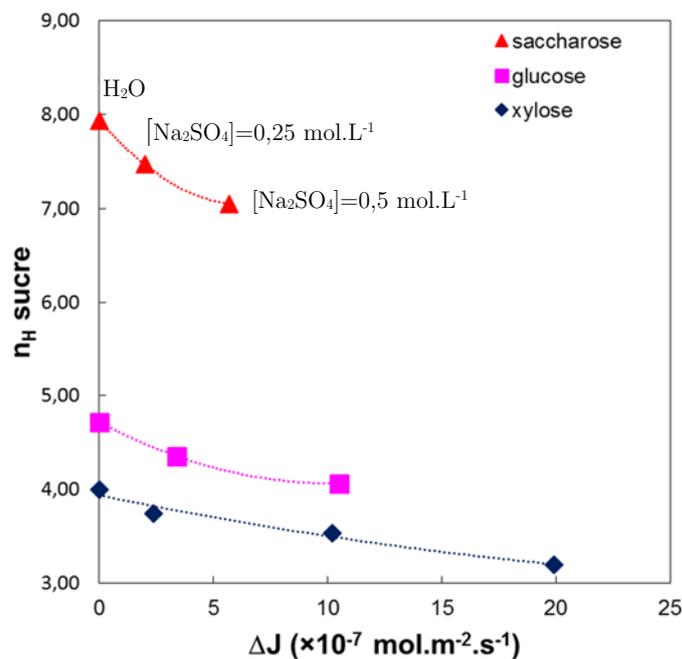


Figure VI-15 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H) en fonction du flux additionnel de sucre (J), pour différentes concentrations en Na_2SO_4 , à 298,15 K. $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de diffusion.

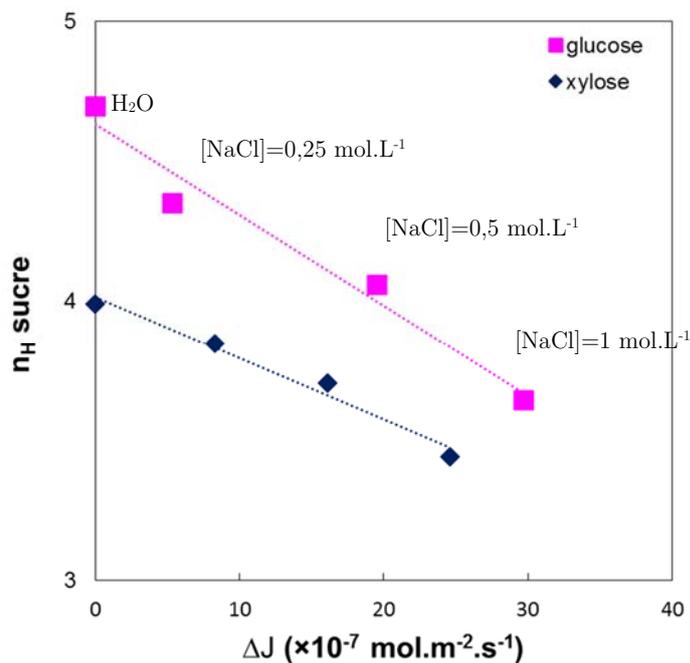


Figure VI-16 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose et glucose (n_H) en fonction du flux additionnel de sucre (J), pour différentes concentrations en NaCl , à 298,15 K. $[\text{Sucre}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de filtration.

II.2.3 Relation entre le nombre d'hydratation des sucres et leur taille

Afin d'évaluer la pertinence physique de la déshydratation, une étude réalisée par Boy et al. a cherché à quantifier la diminution de la taille du soluté neutre susceptible d'être induite par l'addition de l'électrolyte [7]. Plus précisément, le transfert de soluté a été modélisé à l'aide d'un modèle hydrodynamique qui permet une description des phénomènes de transport grâce à la détermination de paramètres caractéristiques des systèmes étudiés tels que les rayons de pore, r_p , et de soluté, r_s .

Connaissant le rayon des solutés neutres dans l'eau, il est possible de déterminer le rayon de pore, r_p , en modélisant le transfert dans les systèmes sucre / eau en régime de filtration. Le rayon de soluté dans l'électrolyte, est ensuite déduit en supposant que le transfert de sucre en présence d'électrolyte provient d'une diminution du rayon de soluté (r_p supposé constant et indépendant de la composition de l'électrolyte). Le Tableau VI-7 présente les valeurs de rayons de soluté (r_s) et de ses variations (r_s), obtenues en régime de diffusion. Les valeurs des nombres d'hydratation déterminées dans la présente étude (n_H) sont également indiquées, pour les différentes concentrations en Na_2SO_4 . Dans le Tableau VI-8 sont reportées ces mêmes valeurs en régime de filtration pour différentes concentrations en NaCl .

Tableau VI-7 : Valeurs du rayon de sucre (r_s), de sa variation (r_s) [7] et du nombre d'hydratation du sucre (n_H) pour différentes concentrations en Na_2SO_4 . $[\text{Sucre}]=1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de diffusion.

	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol.L^{-1})	r_s (nm)	r_s (nm)	n_H
Xylose	0	0,320	/	3,99
	0,25	0,310	0,010	3,74
	0,5	0,290	0,030	3,53
	1	0,274	0,046	3,19
Glucose	0	0,360	/	4,71
	0,25	0,328	0,032	4,35
	0,5	0,299	0,061	4,06
Saccharose	0	0,449	/	7,93
	0,25	0,388	0,061	7,47
	0,5	0,342	0,107	7,05

Tableau VI-8 : Valeurs du rayon de sucre (r_s), de sa variation (Δr_s) [7] et du nombre d'hydratation du sucre (n_H) pour différentes concentrations en NaCl. [Sucre]=0,1 mol.L⁻¹- Régime de filtration.

[NaCl] (mol.L ⁻¹)	Xylose			Glucose		
	r_s (nm)	Δr_s (nm)	n_H	r_s (nm)	Δr_s (nm)	n_H
0	0,32	/	3,99	0,36	/	4,72
0,25	0,319	0,001	3,84	0,355	0,005	4,35
0,5	0,311	0,009	3,70	0,35	0,01	4,06
1	0,309	0,011	3,44	0,347	0,013	3,64

Dans les deux régimes (diffusion ou filtration), une diminution de la taille des sucres concorde avec une baisse du nombre d'hydratation, lorsque la concentration en électrolyte augmente (Tableaux VI-7 et VI-8). La diminution de la taille de sucre (r_s) induite par la présence de l'électrolyte est comprise entre 0,005 et 0,1 nm et correspond à une fraction de la taille d'une molécule d'eau (0,15 nm) [7].

L'évolution des nombres d'hydratation des sucres, en fonction de la variation de leur rayon est représentée sur la Figure VI-17 pour le système sucre / Na₂SO₄ (diffusion) et sur la Figure VI-18 pour le système sucre / NaCl (filtration).

Les Figures VI-17 et VI-18 montrent que les nombres d'hydratation des sucres diminuent linéairement en fonction de la variation du rayon des sucres, que ce soit en régime de diffusion ou de filtration.

Ainsi, les relations entre le nombre d'hydratation et la diminution du rayon de soluté, $n_H=f(r_s)$, peuvent permettre, pour un système sucre / électrolyte donné, d'estimer la valeur du flux de sucre. En effet, la valeur du rayon de sucre dans l'électrolyte (r_s), estimée à partir de la connaissance de son nombre d'hydratation, permet d'évaluer le flux de sucre en présence d'électrolyte à l'aide du modèle hydrodynamique. Par conséquent, ces relations laissent envisager la possibilité de prévoir les performances du procédé de nanofiltration, à partir de la connaissance du nombre d'hydratation du sucre en fonction de la composition ionique.

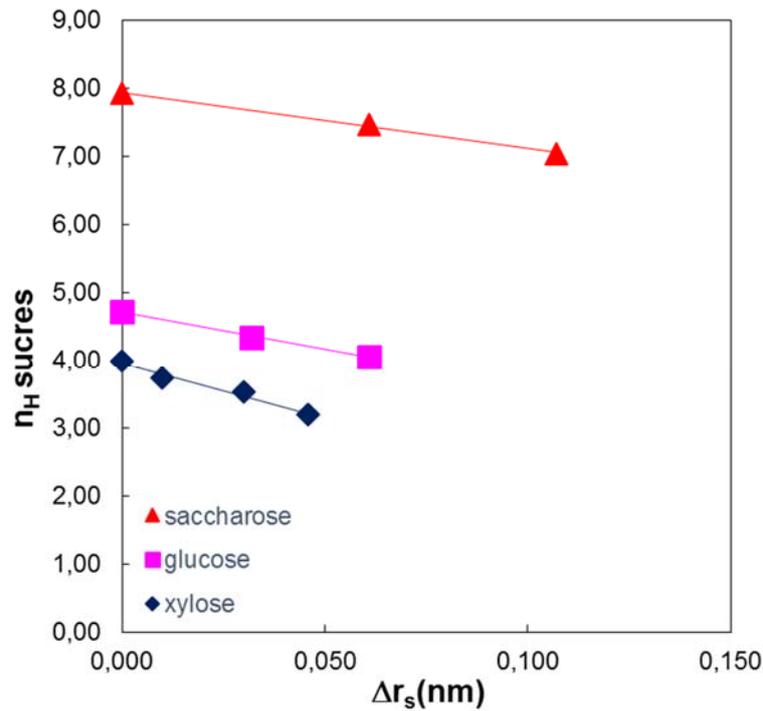


Figure VI-17 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H) en fonction de la variation de leur rayon (r_s) pour différentes concentrations en Na_2SO_4 - $[Sucre]=1$ mol.L⁻¹ - Régime de diffusion.

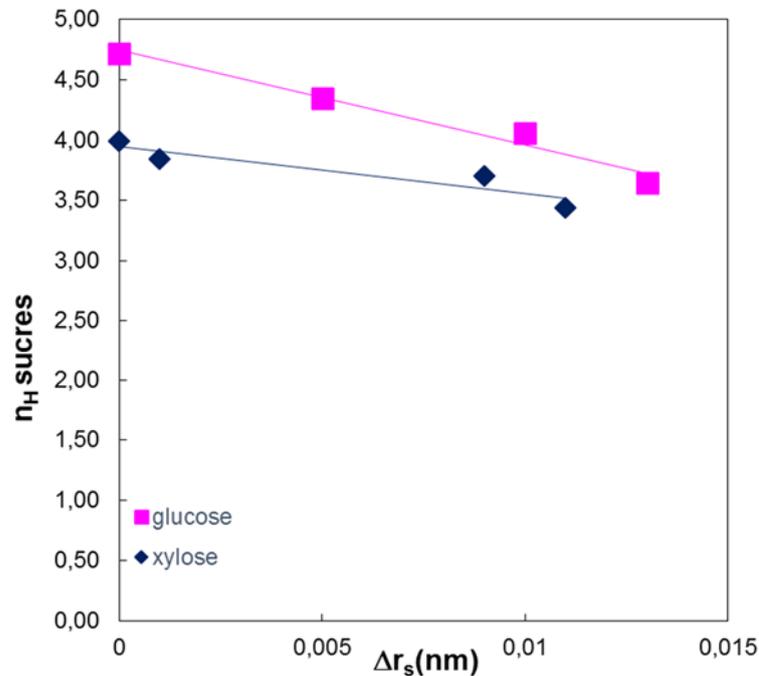


Figure VI-18 : Evolution du nombre d'hydratation du xylose, glucose et saccharose (n_H) en fonction de la variation de leur rayon (r_s) pour différentes concentrations en $NaCl$ - $[Sucre]=0,1$ mol.L⁻¹ - Régime de filtration.

Conclusion

Ce dernier chapitre a consisté d'une part, à établir des relations entre les méthodes de détermination des propriétés d'hydratation des espèces obtenues aux différentes échelles (microscopique et macroscopique) et, d'autre part, entre les propriétés d'hydratation des espèces et les grandeurs de transfert de sucre en nanofiltration.

Dans la première partie, les nombres d'hydratation des sucres, obtenus à partir des volumes molaires apparents, et les propriétés d'hydratation des espèces, obtenues par mécanique quantique, sont mis en parallèle.

Ainsi, l'ensemble des résultats montre que les propriétés des espèces obtenues aux différentes échelles (microscopique et macroscopique) concordent, aussi bien qualitativement que quantitativement. Ces propriétés permettent d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la déshydratation sucres en fonction des propriétés des ions (valence, taille).

En effet, les résultats mettent en évidence que la contribution principale à la déshydratation des sucres en présence d'électrolytes est gouvernée par la valence des ions (ions divalents $>$ ions monovalents), en raison des interactions électrostatiques attractives sucre / ion. Au niveau microscopique, ces interactions se traduisent par une augmentation de l'énergie d'interaction sucre / ion, du nombre d'interactions sucre / ion et par une baisse de l'énergie d'hydratation des sucres. Au niveau macroscopique, le nombre d'hydratation des sucres diminue.

D'autre part, pour une valence en cation donnée, une contribution secondaire liée à la taille des cations est également mise en évidence. En effet, la déshydratation des sucres augmente avec la taille du cation de l'électrolyte. A l'échelle microscopique, le nombre de coordinations du cation, qui augmente avec la taille du cation, permet au cation de créer davantage d'interactions sucre / cation. Ainsi, cette augmentation des interactions sucre / cation a pour effet de déshydrater à la fois le sucre et le cation, et se traduit par une baisse de l'énergie d'hydratation des deux espèces ($H_{S/W}$, $H_{C+/W}$). A l'échelle macroscopique, pour une valence en cation donnée, la déshydratation des sucres (n_H) augmente avec la taille des cations.

Des corrélations quantitatives entre les grandeurs obtenues aux différentes échelles sont établies. Plus précisément, en présence d'un anion présentant des interactions faibles avec les sucres, comme Cl⁻, la déshydratation du sucre dépend principalement du cation de l'électrolyte, et le nombre d'hydratation des sucres varie alors linéairement avec produit du nombre de coordinations des cations, par leur concentration, pour une valence en cation fixée.

De plus, la mise en parallèle du nombre d'hydratation des sucres avec le nombre d'interactions sucre / cation permet de distinguer l'impact des cations de différentes valences et de même nombre de coordinations (K^+ et Mg^{2+}). Ainsi, en présence de Cl^- , quelle que soit la valence du cation, le nombre d'hydratation diminue linéairement en fonction du produit du nombre d'interactions sucre / cation par la concentration en cation. Toutefois, les difficultés rencontrées pour déterminer le nombre d'interactions sucre / ion à l'échelle moléculaire (sensibilité, dissociation des électrolytes) ne permettent pas d'établir ce type de relation pour l'ensemble des systèmes sucre / électrolyte étudiés dans ces travaux. En présence d'un anion interagissant avec les sucres, comme SO_4^{2-} , la déshydratation du sucre dépend des ions de l'électrolyte (cations et anions) et une relation linéaire est obtenue entre le nombre d'hydratation des sucres et la somme des produits du nombre de coordinations des ions de l'électrolyte par leur concentration.

Dans la seconde partie, des corrélations quantitatives sont établies entre les propriétés d'hydratation des espèces (nombre de coordination des cations, nombre d'interactions sucre / cation, nombre d'hydratation des sucres) et les grandeurs caractérisant le transfert de sucre (flux additionnel de sucre).

Plus précisément, pour un électrolyte donné, Na_2SO_4 et $NaCl$, les résultats montrent l'existence d'une relation linéaire entre le nombre d'hydratation du sucre et la variation de son rayon, obtenue à partir de la modélisation du transfert, en fonction de la composition ionique.

Cette approche permet d'une part, de confirmer que l'augmentation du transfert de sucre induite par l'électrolyte provient de sa déshydratation et d'autre part, d'estimer la variation du flux de sucre en présence d'électrolyte à partir du modèle hydrodynamique de transfert. Ainsi, pour une composition ionique donnée, il devient alors envisageable de pouvoir prévoir la performance du procédé de nanofiltration à partir de la connaissance du nombre d'hydratation du sucre.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Différentes études ont mis en évidence que les performances de la nanofiltration étaient fortement influencées par la présence d'électrolyte dans les solutions à traiter. Des travaux de recherche développés au LGC, axés sur l'étude de l'influence de la composition ionique sur le transfert de solutés neutres à travers des membranes de nanofiltration, ont montré que l'augmentation du transfert d'un soluté neutre en présence d'électrolyte est majoritairement gouvernée par la modification des propriétés du soluté (interactions soluté / électrolyte). Plus précisément, la détermination des volumes molaires apparents, caractérisant l'état d'hydratation des solutés à l'échelle macroscopique pour différentes compositions ioniques, a permis de valider l'hypothèse de la diminution de la taille apparente du soluté consécutive à sa déshydratation, pour expliquer l'augmentation du transfert d'un soluté neutre en présence d'électrolyte. Cependant, de nombreux verrous scientifiques et techniques restent encore à lever car l'étude des mécanismes de transfert nécessite d'être approfondie afin de prédire la sélectivité et les performances de ces procédés.

Dans ce contexte, une approche originale a été proposée dans ces travaux, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert à travers une membrane de nanofiltration, qui déterminent in fine les performances du procédé, lors du traitement de fluides contenant des espèces organiques et des sels minéraux. Plus précisément, une approche multi-échelle (macroscopique et microscopique) couplant des outils théoriques et expérimentaux a été proposée, afin, d'une part, de caractériser les interactions soluté neutre / électrolyte et plus particulièrement les propriétés d'hydratation des espèces, et, d'autre part, de rechercher des corrélations entre ces propriétés et les grandeurs de transfert.

A l'échelle macroscopique, les propriétés volumiques de différents sucres (xylose, glucose, saccharose) ont été déterminées pour différentes compositions ioniques (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄). Les variations du volume molaire partiel standard de transfert ont été interprétées à partir du modèle des interactions structurales d'hydratation. Ainsi, les résultats montrent que la déshydratation des sucres est principalement gouvernée par les interactions sucre / ions, dépendantes des propriétés des ions (charge, valence...). Cette étude a mis en évidence que les ions divalents déshydratent davantage les sucres que les ions monovalents, suite aux interactions attractives plus fortes entre les ions divalents et les groupements hydrophiles des sucres, comparées à celles avec les ions monovalents. Il a également été montré que la séquence de déshydratation des sucres en fonction de la nature du cation n'est pas influencée par

la nature de l'anion. Par ailleurs, pour une valence en ion donnée, la déshydratation croissante des sucres a été mise en parallèle avec la diminution de l'énergie libre d'hydratation des ions (interactions ion / eau plus faibles). Ainsi, ces travaux ont révélé que pour améliorer la compréhension des propriétés d'hydratation des sucres en présence d'ions, il était nécessaire de considérer les interactions triples sucre / ions / eau. Enfin, les nombres d'hydratation des sucres (n_H) ont été calculés à partir des propriétés volumiques, pour différentes compositions, afin de quantifier l'impact de chaque électrolyte sur l'hydratation du sucre.

A l'échelle microscopique, les propriétés des ions et des sucres, seuls, puis en mélange ont été calculées à l'aide de la mécanique quantique (DFT, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité). L'étude a été réalisée avec des systèmes de complexité croissante.

Ainsi, dans un premier temps, les propriétés d'hydratation des ions, sans contre-ion, dans l'eau pure, ont été déterminées. Les calculs de mécanique quantique ont permis d'identifier des grandeurs pertinentes telles que l'énergie d'hydratation des ions, leur nombre de coordinations (CM), et la structure du cluster des molécules d'eau coordonnées aux ions. La comparaison des propriétés calculées avec des données issues de la littérature, a permis de valider l'approche proposée.

Ensuite, les propriétés des espèces ont été évaluées dans des systèmes plus complexes, contenant à la fois l'ion et son contre-ion dans l'eau. Afin de déterminer les propriétés des espèces, une méthodologie, basée sur la décomposition de l'énergie totale du système ion / contre-ion / eau, a été développée. Les résultats obtenus à partir de cette méthode ont montré que les propriétés d'hydratation du cation, structurales et énergétiques, ne sont pas influencées par la présence de l'anion.

Les propriétés d'hydratation des sucres (xylose, glucose et saccharose) dans l'eau pure ont également été calculées. Les résultats obtenus ont montré que le nombre de coordinations des sucres ainsi que leur énergie d'hydratation augmentent avec le nombre de groupements hydrophiles du sucre. Les énergies d'interaction, calculées pour les systèmes sucre / cation / eau, ont mis en évidence l'impact de la présence du cation et/ou du sucre sur les propriétés d'hydratation des espèces. Plus précisément, la diminution de l'énergie d'hydratation du sucre et du cation a permis de montrer que les deux espèces se déshydratent et que l'interaction sucre / cation impacte essentiellement les molécules d'eau qui leur sont coordonnées.

A l'instar des propriétés volumiques, les calculs de mécanique quantique ont mis en évidence que la déshydratation des sucres augmente avec la valence des cations (cations divalents > cations monovalents). Il a été montré que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / cation ($n_{\text{inter S/C+}}$) augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des cations dans l'eau.

Les résultats de mécanique quantique ont permis d'expliquer le lien entre la déshydratation des sucres et l'enthalpie d'hydratation des ions, mis en évidence par l'étude thermodynamique. En effet, l'étude thermodynamique a montré que, pour une

valence en cation donnée, la déshydratation du sucre augmente lorsque l'enthalpie d'hydratation du cation diminue. Pour une valence fixée en cation, l'enthalpie d'hydratation du cation diminue lorsque la taille des cations augmente. D'autre part, les calculs de mécanique quantique ont mis en évidence que le nombre d'interactions sucre / cation, phénomène à l'origine de la déshydratation des sucres, augmente avec le nombre de coordinations des cations qui lui-même augmente avec la taille des cations.

Enfin, comme pour l'étude des interactions sucre / cation, l'étude des interactions sucre / anion a également montré que la déshydratation du sucre augmente avec le nombre de coordinations de l'anion, en raison de sa capacité à créer davantage d'interactions avec le sucre.

Finalement, les résultats obtenus à partir des méthodes thermodynamique et quantique ont été comparés et des relations entre les grandeurs obtenues aux différentes échelles ont été recherchées.

Ainsi, il a été montré que les résultats caractérisant l'impact de la nature des ions sur l'hydratation du sucre, sont cohérents et permettent d'expliquer les mécanismes à l'origine de la déshydratation des sucres en fonction des propriétés des ions (valence, taille).

La contribution principale à la déshydratation des sucres en présence d'électrolyte a été attribuée à la valence des ions. Les ions divalents déshydratent davantage les sucres que les ions monovalents, en raison de l'augmentation des interactions électrostatiques attractives sucre / ion avec la valence des ions. A l'échelle microscopique, ces interactions électrostatiques plus fortes engendrent une augmentation de l'énergie d'interaction sucre / ion, du nombre d'interactions sucre / ion et une diminution de l'énergie d'hydratation des sucres. A l'échelle macroscopique, la déshydratation des sucres se traduit par la diminution du nombre d'hydratation des sucres.

Pour une valence en cation donnée, la contribution secondaire à la déshydratation des sucres a été identifiée et reliée à la taille des cations. La déshydratation des sucres augmente avec la taille du cation de l'électrolyte. A l'échelle microscopique, le nombre de coordinations du cation, qui augmente avec la taille du cation, permet au cation de créer davantage d'interactions sucre / cation. A l'échelle macroscopique, pour une valence en cation donnée, la déshydratation des sucres augmente avec la taille des cations.

La mise en parallèle des propriétés d'hydratation obtenues aux différentes échelles a permis d'établir des corrélations quantitatives.

En présence d'un anion présentant de faibles interactions avec le sucre, comme Cl^- , la déshydratation du sucre est principalement gouvernée par le cation de l'électrolyte. Pour une valence en cation donnée, il a été établi que le nombre d'hydratation des sucres diminue linéairement avec le produit du nombre de coordinations du cation par la concentration en cation.

Cette relation ne permet pas de distinguer l'impact de cations de valences différentes et de même nombre de coordination comme K^+ et Mg^{2+} . Au contraire, des nombres d'interaction sucre / cation distincts ont été obtenus pour les systèmes saccharose / cation, et une relation linéaire a été mise en évidence entre le nombre d'hydratation du saccharose et le produit du nombre d'interactions saccharose / cation par la concentration en cation. Cependant, les difficultés rencontrées pour déterminer le nombre d'interactions sucre / ion à l'échelle moléculaire (sensibilité, dissociation des électrolytes) n'ont pas permis d'établir ce type de corrélation avec le xylose et le glucose.

En présence d'un anion ayant de fortes interactions avec le sucre, comme SO_4^{2-} , la déshydratation du sucre dépend à la fois des cations et des anions de l'électrolyte. Dans ce cas, une relation linéaire a été obtenue entre le nombre d'hydratation des sucres et la somme des produits du nombre de coordinations des ions par leur concentration.

La connaissance de ces relations entre le nombre d'hydratation des sucres et le nombre de coordination des ions doit permettre d'estimer le nombre d'hydratation des sucres pour une composition ionique donnée.

Ensuite, nous avons cherché à établir des relations quantitatives entre les propriétés d'hydratation des espèces (nombre de coordinations des cations, nombre d'interactions sucre / cation, nombre d'hydratation des sucres) et l'augmentation du transfert de sucre (flux additionnel de sucre) qui serait la conséquence de sa déshydratation en présence d'électrolyte. Les corrélations quantitatives obtenues entre ces grandeurs permettent de renforcer l'hypothèse que l'augmentation du transfert de sucres provient de leur déshydratation en présence d'électrolyte.

Enfin, dans la dernière partie, les nombres d'hydratation des sucres ont été mis en parallèle avec la variation de rayon du sucre obtenue dans une étude antérieure en modélisant le transfert de sucre à travers une membrane de nanofiltration pour différentes composition ioniques (modèle hydrodynamique). Cette approche a permis d'établir des relations linéaires entre la diminution des nombres d'hydratation des sucres et la diminution du rayon des sucres pour différentes compositions ioniques et pour deux régimes de transport (filtration ou diffusion). Ainsi, ces relations doivent permettre d'évaluer la variation du flux de sucre à partir du modèle hydrodynamique décrivant le transfert, connaissant le nombre d'hydratation du sucre en présence d'électrolyte. Ainsi, pour une composition ionique donnée, il est envisageable de pouvoir prévoir la performance du procédé de nanofiltration à partir de la connaissance du nombre d'hydratation du sucre.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, différentes possibilités peuvent être abordés selon que l'on considère la caractérisation des interactions soluté / ion / eau aux différentes échelles (approches expérimentales ou numériques), l'impact de la membrane ou le transfert de matière.

Du point de vue de la caractérisation expérimentale de l'hydratation des sucres par la méthode des volumes molaires, il s'agira de compléter les données expérimentales sur les volumes molaires et le transfert de sucre, dans des systèmes contenant des ions de tailles et valences différentes (NH_4^+ , PO_3^{3-} , NO_3^- , $\text{CH}_3\text{COO}^- \dots$). L'ensemble de ces données devrait permettre de conforter la description des relations entre les grandeurs thermodynamiques et les grandeurs de transfert. Par ailleurs, il s'agira également d'évaluer cette méthode pour des mélanges d'électrolytes que l'on retrouve dans le cas du traitement de solutions réelles.

La modélisation des interactions sucre / cation par la méthode numérique a permis de progresser dans la compréhension de l'hydratation des sucres en fonction de la nature des cations et plus particulièrement de comprendre l'impact de la taille du cation pour une valence donnée. En ce qui concerne les anions, cette étude s'est limitée à l'étude de l'impact de la valence et il serait intéressant d'étudier les propriétés d'hydratation dans des systèmes sucre/anions en présence d'anions de même valence mais de tailles différentes (NO_3^- , $\text{CH}_3\text{COO}^- \dots$).

Ces travaux ont montré que la dissociation complète des sels est difficile à atteindre, dès lors que les électrolytes contiennent l'ion SO_4^{2-} . Il s'avère donc nécessaire d'améliorer les méthodes numériques afin d'atteindre la dissociation complète de l'électrolyte. Ainsi, la caractérisation des interactions dans les systèmes sucre / électrolyte, permettra d'évaluer le nombre d'interactions sucre / ions, propriété directement liée au nombre d'hydratation des sucres en présence d'électrolyte.

Dans ces travaux, nous avons considéré que la variation du transfert était principalement fixée par la modification des propriétés d'hydratation des sucres en solution. Cependant, comme cela a été mis en évidence lors de l'étude du transfert de sucre à travers la membrane de nanofiltration conditionnée par des ions Li^+ , des interactions entre le soluté et la membrane doivent être considérées afin d'expliquer les variations de flux. Ainsi, une des voies possibles pour améliorer la connaissance des mécanismes de transfert consisterait à évaluer la modification des énergies d'interactions entre les solutés, et les membranes en fonction de la nature du contre-ion de celle-ci.

Pour cela, nous pouvons envisager d'étendre les méthodes numériques et expérimentales, mise en oeuvre dans des travaux récemment menés au laboratoire pour étudier le transfert à travers des membranes échangeuses d'ions. L'approche au niveau moléculaire repose sur une méthode hybride qui combine la mécanique quantique et la mécanique moléculaire afin d'évaluer les énergies d'interaction à différents niveaux dans le système membrane / électrolyte / soluté (polymère-polymère, polymère-ions, polymère-sucre) et leur impact sur la structure du polymère. Au niveau expérimental, différentes techniques peuvent être considérées comme des méthodes spectroscopiques (FTIR) ou des méthodes thermogravimétriques (calorimétrie différentielle à balayage).

Du point de vue du transfert de matière à travers des membranes de nanofiltration, il serait intéressant de valider la démarche proposée dans cette étude qui consiste à estimer le flux de sucre en présence d'électrolyte, à partir des corrélations entre les

propriétés d'hydratation obtenues aux différentes échelles, et les grandeurs de transfert établies dans ces travaux. Dans un premier temps, il s'agirait d'évaluer le nombre d'hydratation des sucres à partir du nombre de coordination des ions dans l'eau et/ou des nombres d'interactions sucre / ion. Ensuite, les relations entre le nombre d'hydratation des sucres et la variation de leur rayon permettraient de déduire les flux de sucres en fonction de la composition ionique. Au final, cette démarche devrait permettre de prévoir la variation du transfert de soluté et d'estimer les performances du procédé en fonction de la composition ionique.

Pour conclure, les connaissances acquises sur les interactions soluté / ions / eau et leur impact sur les mécanismes de transfert lors du traitement de fluides complexes contenant des composés organiques et minéraux, peuvent servir de référence pour promouvoir l'intégration et l'amélioration des procédés étudiés dans les domaines tels que les industries agro-alimentaires ou l'environnement.

Nomenclature

Nomenclature

Abréviations

ED	Electrodialyse
CN	Nombre de coordinations
NF	Nanofiltration
n_{inter}	Nombre d'interactions
n_{H}	Nombre d'hydratation
n_{W}	Nombre de molécules d'eau

Symboles

d	Distance	Å
d_{cryst}	Densité des cristaux	g.cm^{-3}
G_{hydr}	Enthalpie libre d'hydratation	kJ.mol^{-1}
\hat{H}	Hamiltonien	
H	Enthalpie molaire	J.mol^{-1}
J_{S}	Densité de flux molaire de soluté	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J	Flux additionnel	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
J_{v}	Flux volumique de perméat	$\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
m	Molalité	$\text{moles soluté.kg}^{-1}$ d'eau pure
M	Masse molaire	g.mol^{-1}
r	Rayon moyen	m
r_{ij}	Distance entre i et j	m
S_{S}^*	Pente expérimentale de l'équation de Masson (Relation II-3)	$\text{cm}^3.\text{kg.mol}^{-2}$

\widehat{T}_E	Energie cinétique des électrons	
\widehat{T}_N	Energie cinétique des noyaux	
V_b^0	Volume molaire de l'eau libre	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
V_e^0	Volume molaire de l'eau électrostrictée	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{\text{contraction}}$	Volume de contraction	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
V_{elec}	Volume électrostrictée	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
V_{int}	Volume intrinsèque	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
V_{vide}	Volume de vide	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
\widehat{V}_{EE}	Energie électrostatique entre les électrons	
\widehat{V}_{EN}	Energie électrostatique entre les électrons et les noyaux	
\widehat{V}_{NN}	Energie électrostatique entre les noyaux	
$\Delta V_{\phi S}^0$	Volume molaire partiel standard de transfert	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{V,W}$	Volume de Van Der Waals	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{\Phi,S}$	Volume molaire apparent	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{\Phi,S}^0$	Volume molaire apparent à dilution infinie= Volume molaire partiel standard	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{\Phi,S}(m_S)$	Volume molaire apparent dans le système sucre / eau	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
$V_{\Phi,S}(m_S, m_E)$	Volume molaire apparent dans le système sucre / électrolyte	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Z_k	Numéro atomique de k	

Lettres grecques

	Masse volumique de la solution sucre / électrolyte	$\text{g}.\text{cm}^{-3}$
ρ_0	Masse volumique de l'eau pure	$\text{g}.\text{cm}^{-3}$
ρ_E	Masse volumique de la solution électrolyte / eau	$\text{g}.\text{cm}^{-3}$
ρ_S	Masse volumique de la solution sucre / eau	$\text{g}.\text{cm}^{-3}$
φ_i	Orbitale atomique	
ψ	Fonction d'onde	

Indices

A ⁻	Anion
C ⁺	Cation
el	Electronique
EI	Electrolyte
noy	Noyau
S	Soluté ou sucre
W	Eau
X	Anion ou cation
S,EI	Sucre / électrolyte
S,W	Sucre / eau

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Galier, S., Savignac, J. & Roux-de Balmann, H. Influence of the ionic composition on the diffusion mass transfer of saccharides through a cation-exchange membrane. *Sep. Purif. Technol.* **109**, 1–8 (2013).
2. Boy, V., Roux-de Balmann, H. & Galier, S. Relationship between volumetric properties and mass transfer through NF membrane for saccharide/electrolyte systems. *J. Memb. Sci.* **390–391**, 254–262 (2012).
3. Bouchoux, A., Roux-de Balmann, H. & Lutin, F. Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions: Variations of retention between single- and mixed-solute solutions. *J. Memb. Sci.* **258**, 123–132 (2005).
4. Umpuch, C., Galier, S., Kanchanatawee, S. & Roux-de Balmann, H. Nanofiltration as a purification step in production process of organic acids: Selectivity improvement by addition of an inorganic salt. *Process Biochem.* **45**, 1763–1768 (2010).
5. Bouranene, S., Szymczyk, A., Fievet, P. & Vidonne, A. Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane. *J. Memb. Sci.* **290**, 216–221 (2007).
6. Boy, V. Rôle de la composition ionique sur le transfert de sucres à travers des membranes de nanofiltration. Thèse de l'Université de Toulouse, Laboratoire de génie chimique (2012).
7. Boy, V., Roux-de Balmann, H. & Galier, S. How do ions enhance the transfer during nanofiltration of saccharides? Experimental assessment of the dehydration assumption. *Can. J. Chem. Eng.* **9999**, 1–11 (2016).
8. Han, L., Galier, S. & Roux-de Balmann, H. Transfer of neutral organic solutes during desalination by electrodialysis: Influence of the salt composition. *J. Memb. Sci.* **511**, 207–218 (2016).

9. Bargeman, G., Westerink, J. B., Guerra Miguez, O. & Wessling, M. The effect of NaCl and glucose concentration on retentions for nanofiltration membranes processing concentrated solutions. *Sep. Purif. Technol.* **134**, 46–57 (2014).
10. Luo, J. & Wan, Y. Desalination of effluents with highly concentrated salt by nanofiltration: From laboratory to pilot-plant. *Desalination* **315**, 91–99 (2013).
11. Wang, X.-L., Zhang, C. & Ouyang, P. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode. *J. Memb. Sci.* **204**, 271–281 (2002).
12. Escoda, A., Fievet, P., Lakard, S., Szymczyk, A. & Déon, S. Influence of salts on the rejection of polyethyleneglycol by an NF organic membrane: Pore swelling and salting-out effects. *J. Memb. Sci.* **347**, 174–182 (2010).
13. Bouranene, S., Szymczyk, A., Fievet, P. & Vidonne, A. Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane. *Desalination* **290**, 216–221 (2007).
14. Luo, J. & Wan, Y. Effect of highly concentrated salt on retention of organic solutes by nanofiltration polymeric membranes. *J. Memb. Sci.* **372**, 145–153 (2011).
15. Mandale, S. & Jones, M. Interaction of electrolytes and non-electrolytes in nanofiltration. *Desalination* **219**, 262–271 (2008).
16. Singlande, E., Roux-de Balman, H., Lefevbre, X. & Sperandio, M. Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electro dialysis upstream biological treatment. *Desalination* **199**, 64–66 (2006).
17. Bargeman, G., Vollenbroek, J. M., Straatsma, J., Schroën, C. G. P. H. & Boom, R. M. Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. *J. Memb. Sci.* **247**, 11–20 (2005).
18. Yang, G., Ma, Y. & Xing, W. The effect of cation-pi interactions in electrolyte/organic nanofiltration systems. *Chinese J. Chem. Eng.* **24**, 345–352 (2016).
19. Luo, J. & Wan, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *J. Memb. Sci.* **438**, 18–28 (2013).

20. Zhuo, K., Wang, J., Yue, Y. & Wang, H. Volumetric properties for the monosaccharide (D -xylose, D -arabinose, D -glucose, D -galactose)–NaCl–water systems at 298.15 K. *Carbohydr. Res.* **328**, 383–391 (2000).
21. Paulaitis, M. E., Garde, S. & Ashbaugh, H. S. The hydrophobic effect. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1**, 376 (1996).
22. Burakowski, A. & Gliński, J. Hydration numbers of non-electrolytes - Application of the acoustic method of Pasynski. *Chem. Phys.* **332**, 336–340 (2007).
23. Frank, H. S. & Wen, W.-Y. III. Ions-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Faraday Soc.* **24**, (1957).
24. Frank, H. S. & Evans, M. W. Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).
25. Mahler, J. & Persson, I. A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **51**, 425–438 (2012).
26. Achard, C., Dussap, C.-G. & Gros, J.-B. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. *AIChE J.* **40**, 1210–1222 (1994).
27. Osakai, T., Ogata, A. & Ebina, K. Hydration of Ions in Organic Solvent and Its Significance in the Gibbs Energy of Ion Transfer between Two Immiscible Liquids. *J. Phys. Chem. B* **101**, 8341–8348 (1997).
28. Zavitsas, A. a. Properties of Water Solutions of Electrolytes and Nonelectrolytes. *J. Phys. Chem. B* **105**, 7805–7817 (2001).
29. Marcus, Y. *Ion properties.* (1997).
30. Kawaguchi, Y., Kanai, H. & Hiroyuki Kajiwara, Y. A. Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using asog model. *J. Chem. Eng. Japan* **14**, 243–246 (1981).

31. Kawaguchi, Y. Tashima. Y. A. Supplement to the paper 'Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model'. *J. Chem. Eng. Japan* **15**, 62–63 (1982).
32. Lu, X. H. & Maurer, G. Model for Describing Activity-Coefficients in Mixed Electrolyte Aqueous-Solutions. *AIChE J.* **39**, 1527–1538 (1993).
33. Gaïda, L. Ben. 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, Thèse de l'université Blaise Pascal, Laboratoire de Génie Chimique et Biochimie (2007).
34. Chen, C.-C. C., Mathias, P. P. M. & Orbey, H. Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte–NRTL model. *AIChE J.* **45**, 1576–1586 (1999).
35. Toure, O. Prediction of the equilibrium properties in food and biological systems with the COSMO-RS model. Thèse de l'université Blaise Pascal, Laboratoire de Génie Chimique et Biochimie (2016).
36. Shiraga, K., Ogawa, Y., Kondo, N., Irisawa, A. & Imamura, M. Evaluation of the hydration state of saccharides using terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy. *Food Chem.* **140**, 315–20 (2013).
37. Gaïda, L., Dussap, C. & Gros, J. Variable hydration of small carbohydrates for predicting equilibrium properties in diluted and concentrated solutions. *Food Chem.* **96**, 387–401 (2006).
38. Ekdawi-sever, N. C., Conrad, P. B. & Pablo, J. J. De. Molecular Simulation of Sucrose Solutions near the Glass Transition Temperature. *J Chem. Phys. A* **105**, 734–742 (2001).
39. Engelsen, S. B., Monteiro, C., Hervé de Penhoat, C. & Pérez, S. The diluted aqueous solvation of carbohydrates as inferred from molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy. *Biophys. Chem.* **93**, 103–27 (2001).
40. Galema, S. A. & Hailand, H. Stereochemical Aspects of Hydration of Carbohydrates In Aqueous Solutions . 3 .' Density and Ultrasound Measurements. *J. Phys. Chem* **95**, 5321–5326 (1991).

41. Hutteau, F., Mathlouthi, M., Portmann, M. O. & Kilcast, D. Physicochemical and psychophysical characteristics of binary mixtures of bulk and intense sweeteners. *Food Chem.* **63**, 9–16 (1998).
42. Mathlouthi, M. & Hutteau, F. Sweet-bitter interactions and the solution properties of chlorinated sugars. *Food Chem.* **64**, 77–82 (1999).
43. Branca, C. *et al.* α, α -trehalose/water solutions. 5. Hydration and viscosity in dilute and semidilute disaccharide solutions. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10140–10145 (2001).
44. Ali, A., Bidhuri, P., Malik, N. A. & Uzair, S. Density, viscosity, and refractive index of mono-, di-, and tri- saccharides in aqueous glycine solutions at different temperatures. *Arab. J. Chem.* (2014).
45. Seuvre, A. M. & Mathlouthi, M. Solutions properties and solute-solvent interactions in ternary sugar-salt-water solutions. *Food Chem.* **122**, 455–461 (2010).
46. Banipal, P. K., Singh, V., Aggarwal, N. & Banipal, T. S. Hydration behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous sodium gluconate solutions at (288.15, 298.15, 308.15 and 318.15)K: Volumetric and rheological approach. *Food Chem.* **168**, 142–50 (2015).
47. Banipal, P. K., Singh, V. & Banipal, T. S. Effect of sodium acetate on the volumetric behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous solutions over temperature range (288.15 to 318.15)K. *J. Chem. Thermodyn.* **42**, 90–103 (2010).
48. Parke, S. A., Birch, G. G. & Dijk, R. Some taste molecules and their solution properties. *Chem. Senses* **24**, 271–9 (1999).
49. Warmińska, D. Volumetric and acoustic properties of D-mannitol in aqueous sodium or magnesium chloride solutions over temperature range of 293.15-313.15K. *Carbohydr. Res.* **349**, 44–51 (2012).
50. Banipal, P. K., Singh, V., Aggarwal, N. & Banipal, T. S. Hydration behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous Volumetric and rheological approach. *Food Chem.* **168**, 142–150 (2015).

51. Thirumaran, S., George, G. & Bakkiyalakshmi, P. Acoustical Behaviour of Disaccharide (Sucrose) in Aqueous Alkali Metal Halides at Varying Temperatures. *Chem. Sci. Trans.* **3**, 323–331 (2014).
52. Palani, R. & Kalavathy, S. Volumetric compressibility and transport studies on molecular interactions of mono , di and tri saccharides in aqueous sodium butyrate mixtures at 303 . 15 K. *Pelagia Res. Libr.* **2**, 146–155 (2011).
53. Singh, V., Chhotaray, P. K. & Gardas, R. L. Effect of protic ionic liquid on the volumetric properties and taste behaviour of sucrose. *Food Chem.* **169**, 478–483 (2015).
54. Miller, D. P., Anderson, R. E. & De Pablo, J. J. Stabilization of lactate dehydrogenase following freeze thawing and vacuum-drying in the presence of trehalose and borate. *Pharm Res.* **15(8)**, 1215–21. (1998).
55. Miller, D. P., Pablo, J. J. De & Corti, H. R. Viscosity and Glass Transition Temperature of Aqueous Mixtures of Trehalose with Borax and Sodium Chloride. *J. Phys. Chem. B* **1999** 10243–10249 (1999).
56. Zhao, J., Chen, Y., Liu, Y. & Zhuo, K. Conductivity in MnSO₄–saccharide–water solutions at 298.15K. *Fluid Phase Equilib.* **352**, 28–33 (2013).
57. Singh, V., Chhotaray, P. K. & Gardas, R. L. Solvation behaviour and partial molar properties of monosaccharides in aqueous protic ionic liquid solutions. *J. Chem. Thermodyn.* **71**, 37–49 (2014).
58. Pal, A. & Chauhan, N. Volumetric, viscometric, and acoustic behaviour of diglycine in aqueous saccharide solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* **149**, 29–36 (2009).
59. Dewan, R., Datta, B., Roy, M. C. & Roy, M. N. Ionic interplay of lithium salts in binary mixtures of acetonitrile and diethyl carbonate probed by physicochemical approach. *Fluid Phase Equilib.* **358**, 233–240 (2013).
60. Zhao, H. Viscosity B -coefficients and standard partial molar volumes of amino acids , and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization. *Biophys. Chem.* **122**, 157–183 (2006).

61. Roy, M. N., Dewan, R., Roy, P. K. & Biswas, D. Apparent Molar Volumes and Viscosity B -Coefficients of Carbohydrates in Aqueous Cetrimonium Bromide Solutions at (298 . 15 , 308 . 15 , and 318 . 15) K. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 3617–3624 (2010).
62. Deumier, F. & Bohuon, P. Densities, viscosities and water activities of ternary NaCl–glucose syrup–water systems from 283.1 to 298.1 K. *J. Food Eng.* **68**, 377–383 (2005).
63. Jones, G. The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride. *GRINELL JONES MALCOLM DOLE* **51**, 2950–2964 (1929).
64. Shekaari, H. & Kazempour, A. Dehydration effect of ionic liquid, 1-pentyl-3-methylimidazolium bromide, on the aqueous d-glucose solutions: Thermodynamic study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43**, 650–657 (2012).
65. Banipal, P. K., Banipal, T. S., Ahluwalia, J. C. & Lark, B. S. Partial molar heat capacities and volumes of transfer of some saccharides from water to aqueous sodium chloride solutions at T=298.15K. *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1825–1846 (2002).
66. Banik, I. & Roy, M. N. Study of solute–solvent interaction of some bio-active solutes prevailing in aqueous ascorbic acid solution. *J. Mol. Liq.* **169**, 8–14 (2012).
67. Jiang, Y., Hu, M., Wang, J., Zhuo, K. & Xia, S. Volumetric properties and volumetric interaction parameters for the CsCl–monosaccharide (d-galactose, d-xylose and d-arabinose)–water systems at T=298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **36**, 671–676 (2004).
68. Shekaari, H., Kazempour, A. & Ghasedi-Khajeh, Z. Structure-making tendency of ionic liquids in the aqueous d-glucose solutions. *Fluid Phase Equilib.* **316**, 102–108 (2012).
69. Jin, H. X. & Chen, H. Y. Volumetric Properties for Ionic Liquid - Sucrose - Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **56**, 4392–4395 (2011).
70. Banipal, P. K., Chahal, A. K. & Banipal, T. S. Studies on volumetric properties of some saccharides in aqueous potassium chloride solutions over temperature range (288.15 to 318.15)K. *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 452–483 (2009).

71. Masson, D. O. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *Philos. Mag.* **8**, 218–235 (1929).
72. Shahidi, F., Farrell, P. G. & Edward, J. T. Partial molar volumes of organic compounds in water. III. Carbohydrates. *J. Solution Chem.* **5**, 807–816 (1976).
73. Dhirand, V. & Grewal, R. P. S. Investigations of Various Amino acids in different Aqueous Solutions of Potassium Nitrate at Various Temperatures in terms of Partial Molar Volumes. *Int. J. Eng. Tech. Res.* **2**, 44–51 (2014).
74. Samanta, T. & Saharay, S. K. Volumetric and viscometric studies of glucose in binary aqueous solutions of urea at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **42**, 1131–1135 (2010).
75. Huang, Q., Lu, G., Wang, J. & Yu, J. Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **91**, 159–164 (2011).
76. Gurney, R. W. *Ionic processes in solution*. McGraw-Hill Book Company, Inc, (1953).
77. Desnoyers, J. E., Arel, M., Perron, G. & Jolicoeur, C. Apparent Molal Volumes of Alkali Halides in Water at 25 °C. Influence of Structural Hydration Interactions on the Concentration Dependence. *J. Phys. Chem.* **3952**, 3346–3351 (1969).
78. Sangster, J., Teng, T. & Lenzi, F. Molal Volumes of Sucrose in Aqueous Solutions of NaCl, KCl, or Urea at 25 °C. *J. Solution Chem.* **5**, 575–585 (1976).
79. Banipal, P. K. & Hundal, A. K. Viscometric studies on saccharides in aqueous magnesium chloride solutions at $T=(288.15 \text{ to } 318.15)\text{K}$. *J. Chem. Thermodyn.* **51**, 70–76 (2012).
80. Banipal, P. K., Aggarwal, N. & Banipal, T. S. Study on interactions of saccharides and their derivatives with potassium phosphate monobasic (1:1 electrolyte) in aqueous solutions at different temperatures. *J. Mol. Liq.* **196**, 291–299 (2014).
81. Banipal, P. K., Singh, V., Chahal nee Hundal, A. K. & Banipal, T. S. Effect of sodium acetate on the rheological behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous solutions over the temperature range (288.15 to 318.15)K. *J. Chem. Thermodyn.* **43**, 290–299 (2011).

82. Banipal, P. K., Hundal, A. K. C. N. & Banipal, T. S. Effect of magnesium chloride (2:1 electrolyte) on the aqueous solution behavior of some saccharides over the temperature range of 288.15-318.15 K: a volumetric approach. *Carbohydr. Res.* **345**, 2262–71 (2010).
83. Banipal, T. S., Kaur, D. & Banipal, P. K. Apparent Molar Volumes and Viscosities of Some Amino Acids in Aqueous Sodium Acetate Solutions at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 1236–1246 (2004).
84. Morel, J., Lhermet, C. & Morel-desrosiers, N. Interactions between cations and sugars. 11. Enthalpies, heat capacities, and volumes of aqueous solutions of Ca^{2+} -D-ribose and Ca^{2+} -D-arabinose at 25°C. *Can. J. Chem.* **64**, 996–1001 (1986).
85. Banipal, P. K., Banipal, T. S., Ahluwalia, J. C. & Lark, B. S. Partial molar heat capacities and volumes of transfer of some saccharides from water to aqueous sodium chloride solutions at $T=298.15\text{K}$. *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 1825–1846 (2002).
86. Zhuo, K., Zhao, Y., Li-Xia, Y., Liu, Q. & Jian-Ji, W. Volumetric Properties for the Electrolyte (NaCl , NaBr and NaI) - Monosaccharide (D -Mannose and D -Ribose)– Water Systems at. *J. Chinese Chem. Soc.* **53**, 961–970 (2006).
87. Zhuo, B. K., Wang, J., Wang, H. & Yue, Y. Densities , Apparent Molar Volumes , and Interaction Parameters for the Monosaccharide (D -Xylose , D -Arabinose , D -Glucose , D -Galactose)– NaBr – Water Systems. **573**, 561–573 (2001).
88. Koch, W. & Holthausen, M. C. *A Chemist 's Guide to Density Functional Theory*. (2001).
89. Pauling, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Ithaca: The Cornell University Press (1939).
90. Winger, L. Classical molecular dynamics simulations at different levels of resolution : force field development and applications. ETH Zurich (2008).
91. Brady, J. W. Molecular dynamics simulations of. alpha.-D-glucose in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5155–5165 (1989).

92. Boonyarattanakalin, K., Wolschann, P., & Lawtrakul, L. Molecular dynamics of β -CD in water/co-solvent mixtures. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **70**, 279–190 (2011).
93. Ramadugu, S. K., Chung, Y.-H., Xia, J. & Margulis, C. J. When sugars get wet. A comprehensive study of the behavior of water on the surface of oligosaccharides. *J. Phys. Chem. B* **113**, 11003–15 (2009).
94. Suzuki, T. The hydration of glucose: the local configurations in sugar-water hydrogen bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 96–105 (2008).
95. Feng, T. *et al.* Application of molecular dynamics simulation in food carbohydrate research — a review. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **31**, 1–13 (2015).
96. Te, J. A., Tan, M. L. & Ichiye, T. Solvation of glucose, trehalose, and sucrose by the soft-sticky dipole-quadrupole-octupole water model. *Chem. Phys. Lett.* **491**, 218–223 (2010).
97. Momany, F. A., Willett, J. L. & Schnupf, U. DFT molecular dynamics (DFTMD) simulations of carbohydrates: COSMO solvated α -maltose. *J. Mol. Struct. Theochem* **953**, 61–82 (2010).
98. Bankura, A. & Chandra, A. Hydration structure and dynamics of a hydroxide ion in water clusters of varying size and temperature: Quantum chemical and ab initio molecular dynamics studies. *Chem. Phys.* **400**, 154–164 (2012).
99. Mandal, A., Prakash, M., Kumar, R. M., Parthasarathi, R. & Subramanian, V. Ab Initio and DFT Studies on Methanol - Water Clusters. *J Chem. Phys. A* **114**, 2250–2258 (2010).
100. Bankura, A. *et al.* Hydration structure of salt solutions from ab initio molecular dynamics Hydration structure of salt solutions from ab initio molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **138**, (2013).
101. Fuoco, A., Galier, S., Roux-de Balmann, H. & De Luca, G. Correlation between macroscopic sugar transfer and nanoscale interactions in cation exchange membranes. *J. Memb. Sci.* **493**, 311–320 (2015).

102. Chen, M., Bomble, Y. J., Himmel, M. E. & Brady, J. W. Molecular dynamics simulations of the interaction of glucose with imidazole in aqueous solution. *Carbohydr. Res.* **349**, 73–77 (2012).
103. Lerbret, A. *et al.* Molecular dynamics simulations of lysozyme in water/sugar solutions. *Chem. Phys.* **345**, 267–274 (2008).
104. Mayes, H. B. Sodium ion interactions with aqueous glucose: Insights from quantum mechanics, molecular dynamics, and experiment. *J Chem. Phys. B* **118**, 1990–2000 (2014).
105. Huang, Q.-Z., Lu, G.-M., Wang, J. & Yu, J.-G. Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. *Metall. Mater. Trans. B* **41**, 1059–1066 (2010).
106. Van Essen, V. M. *et al.* Characterization of Salt Hydrates for Compact Seasonal Thermochemical Storage. *ASME 2009 3rd Int. Conf. Energy Sustain. Vol. 2* 825–830 (2009).
107. Van Essen, V. M. *et al.* Characterization of MgSO_4 Hydrate for Thermochemical Seasonal Heat Storage. *J. Sol. Energy Eng.* **131**, 41014 (2009).
108. Banipal, T. S., Kaur, N., Kaur, A., Gupta, M. & Banipal, P. K. Effect of food preservatives on the hydration properties and taste behavior of amino acids: A volumetric and viscometric approach. *Food Chem.* **181**, 339–346 (2015).
109. Friedman, H. L. & Krishnan, C. V. Studies of hydrophobic bonding in aqueous alcohols: Enthalpy measurements and model calculations. *J. Solution Chem.* **2**, 119–140 (1973).
110. Mallick, B. C. & Kishore, N. Partial Molar Volumes of Some of α -Amino Acids in Binary Aqueous Solutions of $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ at 298,15 K. *J. Solution Chem.* 1441–1451 (2006).
111. Banipal, T. S., Kaur, N., Kaur, A., Gupta, M. & Banipal, P. K. Effect of food preservatives on the hydration properties and taste behavior of amino acids: A volumetric and viscometric approach. *Food Chem.* **181**, 339–346 (2015).
112. J. Millero, F., Surdo, A. Lo & Shin, C. The Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities. *J. Phys. Chem.* **82**, 784–792 (1978).
113. *Handbook of chemistry and physics 68th edition (1987).*

114. McDonald, T. R. R. & Beevers, C. a. The crystal and molecular structure of α -glucose. *Acta Crystallogr.* **5**, 654–659 (1952).
115. X-ray Diffraction Laboratory Center for Chemical Characterization and Analysis. Project Name: Sucrose. *Struct. Rep. J. Reibenspies* (2007).
116. Castro, L. Etude Théorique de la Structure et de la Réactivité de Complexes de Lanthanides et d'Actinides : Activation de petites Molécules, Thèse de l'université de Toulouse, Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (2012).
117. Born, M. Zur Quantenmechanik der StoBvorgange. 'On the quantum mechanics of collisions'. 863–867 (1926).
118. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quamtentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **20**, (1927).
119. Hohenberg, P. & Kohn, W. Onhomogeneous Electron gas. *Phys. Rev.* **136**, (1964).
120. Kohn, W. & Sham, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, (1965).
121. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
122. Stephen, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
123. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
124. P.Chaquin. *Pratique de la chimie théorique*.
125. Gonzalez, L., Mo, O. & Yanez, M. High-level ab initio versus DFT calculations on (H₂O)₂ and H₂O₂-H₂O complexes as prototypes of multiple hydrogen bond systems. *J. Comput. Chem.* 1124–1135 (1997).
126. Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorg. Mater. Transl. from Neorg. Mater. Orig. Russ. Text* **37**, 871–885 (2001).

127. Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
128. Ulloa, G. *et al.* Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102. *J. Chem. Thermodyn.* **47**, 62–67 (2012).
129. Marcus, Y. & Rashin, A. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophys. Chem.* **51**, 111–127 (1994).
130. Tomé, L. I. N., Pinho, S. P., Jorge, M., Gomes, J. R. B. & Coutinho, J. a P. Salting-in with a salting-out agent: Explaining the cation specific effects on the aqueous solubility of amino acids. *J. Phys. Chem. B* **117**, 6116–6128 (2013).
131. Marcus, Y. *Ion Properties. Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules* (2012).
132. Gaïda, L. Ben. 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, Thèse de l'université Blaise Pascal, Laboratoire de Génie Chimique et Biochimie (2007).
133. Conway, B. E. Ion hydration co-sphere interactions in the double-layer and ionic solutions. *J. Electroanal. Chem.* **123**, 81–94 (1981).
134. Loeffler, H. H. & Rode, B. M. The hydration structure of the lithium ion. *J. Chem. Phys.* **117**, 110–117 (2002).
135. Ohrn, A. & Karlstrom, G. A Combined Quantum Chemical Statistical Mechanical Simulation of the Hydration of Li^+ , Na^+ , F^- and Cl^- . *J Chem. Phys. B* **108**, 8452–8459 (2004).
136. Ohtaki, H. Structure and Dynamics of Hydrated. *Chem. Rev* **93**, 1154–1204 (1993).
137. Adrian-Scotto, M., Mallet, G. & Vasilescu, D. Hydration of Mg^{2+} : a quantum DFT and ab initio HF study. *J. Mol. Struct.* **728**, 231–242 (2005).
138. Persson, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* **82**, 1901–1917 (2010).

139. Tongraar, A. & Michael Rode, B. The hydration structures of F- and Cl- investigated by ab initio QM/MM molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 357–362 (2003).
140. Tongraar, A. & Rode, B. M. Ab initio QM / MM dynamics of anion – water hydrogen bonds in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 314–319 (2005).
141. Rempe, S. B. & Pratt, L. R. The hydration number of Li⁺ in liquid water. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 966–967 (2000).
142. Fuoco, A. Computational and experimental studies on membrane-solute interactions in desalination systems using ion-exchange membranes, Thèse de l'université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique (2015).
143. Varma, S. & Rempe, S. B. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions. **124**, 192–199 (2006).
144. Takashi, I., Boero, M. & Terakura, K. Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics. *Journal, Physics, Chem. Sci, Adv. Ind.* (2007).
145. Schwenk, C. F., Loeffler, H. H. & Rode, B. M. Molecular dynamics simulations of Ca²⁺ in water: Comparison of a classical simulation including three-body corrections and Born – Oppenheimer ab initio and density functional theory quantum mechanical / molecular mechanics simulations. *J. Chem. Phys.* **115**, (2001).
146. Marcus, Y. Thermodynamics of ion hydration and its interpretation in terms of a common model. *Pure Appl. Chem.* **59**, 1093–1101 (1987).
147. Zhou, J., Lu, X., Wang, Y. & Shi, J. Molecular dynamics study on ionic hydration. *Fluid Phase Equilibria 194–197* 257–270 (2002).
148. Kiriukhin, M. Y. & Collins, K. D. Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophys. Chem.* **99**, 155–168 (2002).
149. Todorova, T., Hünenberger, P. & Hutter, J. Car–Parrinello Molecular Dynamics Simulations of CaCl₂ Aqueous Solutions. *J. Chem. Theory Comput* 779–789 (2008).

150. Poonia, N. S. & Bajaj, A. V. Coordination chemistry of alkali and alkaline earth cations. *Chem. Rev.* **79**, 389–445 (1979).
151. Hunziker, J. « *Kohlenhydratchemie. 2.1.3. Konformation* ». (1999).
152. Molteni, C. & Parrinello, M. Glucose in Aqueous Solution by First Principles Molecular Dynamics. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2168–2171 (1998).

Annexes

Annexes

Annexe A1 : Analyse thermogravimétrique des poudres

Pour effectuer l'analyse thermique, un échantillon de sel est déposé dans un creuset puis placé dans une Thermobalance (Q600 TA Instruments), balayé par un gaz inerte (N_2). L'échantillon est chauffé à une vitesse contrôlée jusqu'à une température maximale fixée. Le sel est alors dénaturé sous l'effet de la chaleur. Le protocole utilisé pour chaque échantillon est détaillé dans le Tableau A1-1. Les composés finaux obtenus après décomposition thermique sont également indiqués dans ce tableau.

Tableau A1-1 : Protocole utilisé pour l'analyse thermogravimétrique de $MgCl_2, 6H_2O$; $CaCl_2, 2H_2O$ et $MgSO_4, 7H_2O$.

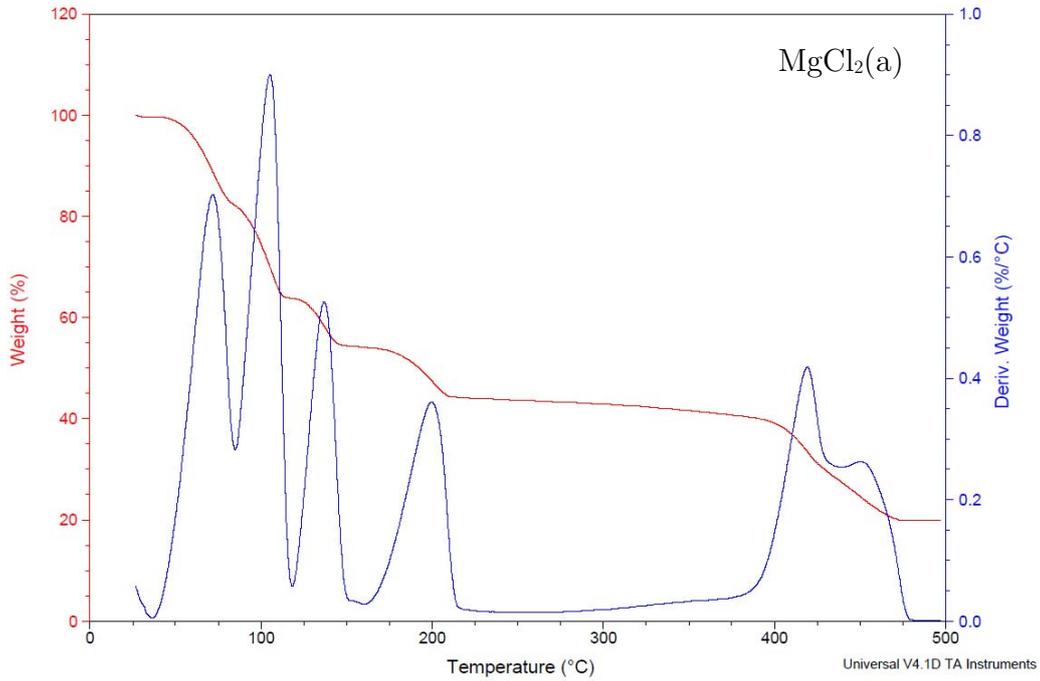
Sel	Vitesse de chauffe	Température maximale de chauffe	Composés de dégradation thermique
$MgCl_2, 6H_2O$	1 C°/min	500°C	MgO
$CaCl_2, 2H_2O$	1 C°/min	160°C	$CaCl_2$
$MgSO_4, 7H_2O$	1 C°/min	400°C	$MgSO_4$

Les courbes d'analyse thermogravimétrique de $MgCl_2, 6H_2O$, $CaCl_2, 2H_2O$ et $MgSO_4, 7H_2O$ sont respectivement représentées sur les Figures A1-1- a, b et c.

Sample: MgCl₂·6H₂O
Size: 9.8300 mg
Method: N2-Tamb-500-1°C min

DSC-TGA

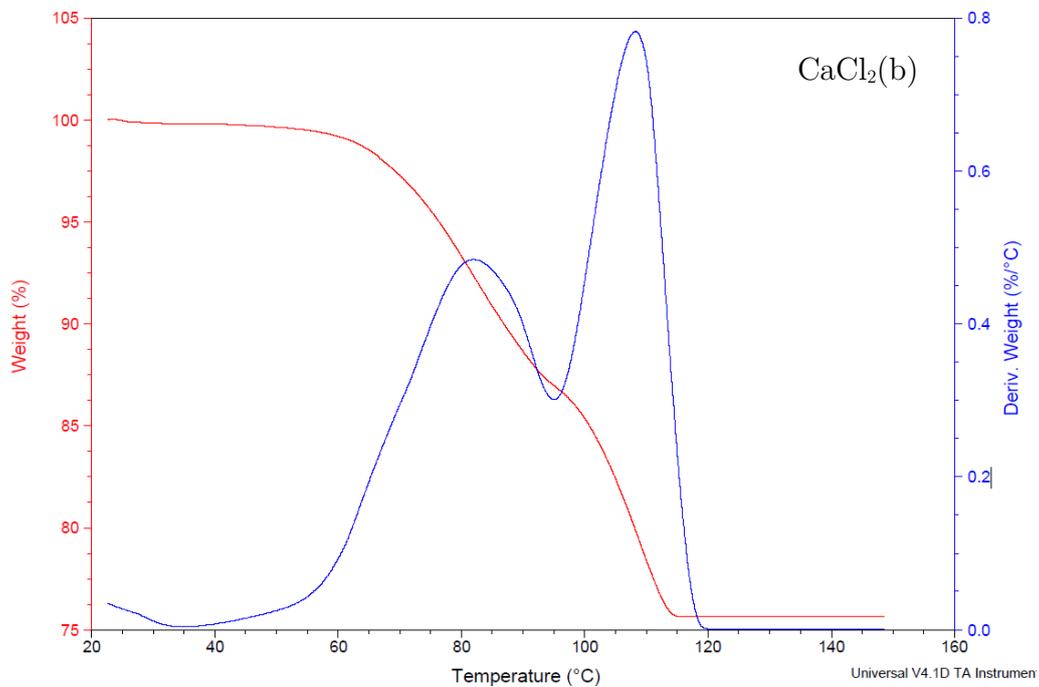
File: C:\...Teychene Johanne\MgCl₂·6H₂O.002
Operator: jt
Run Date: 2015-06-03 12:26
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



Sample: CaCl₂·2H₂O
Size: 11.0170 mg
Method: N2-Tamb-500-1°C min

DSC-TGA

File: C:\...CaCl₂·2H₂O 03_06.003
Operator: jt
Run Date: 2015-06-03 09:24
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



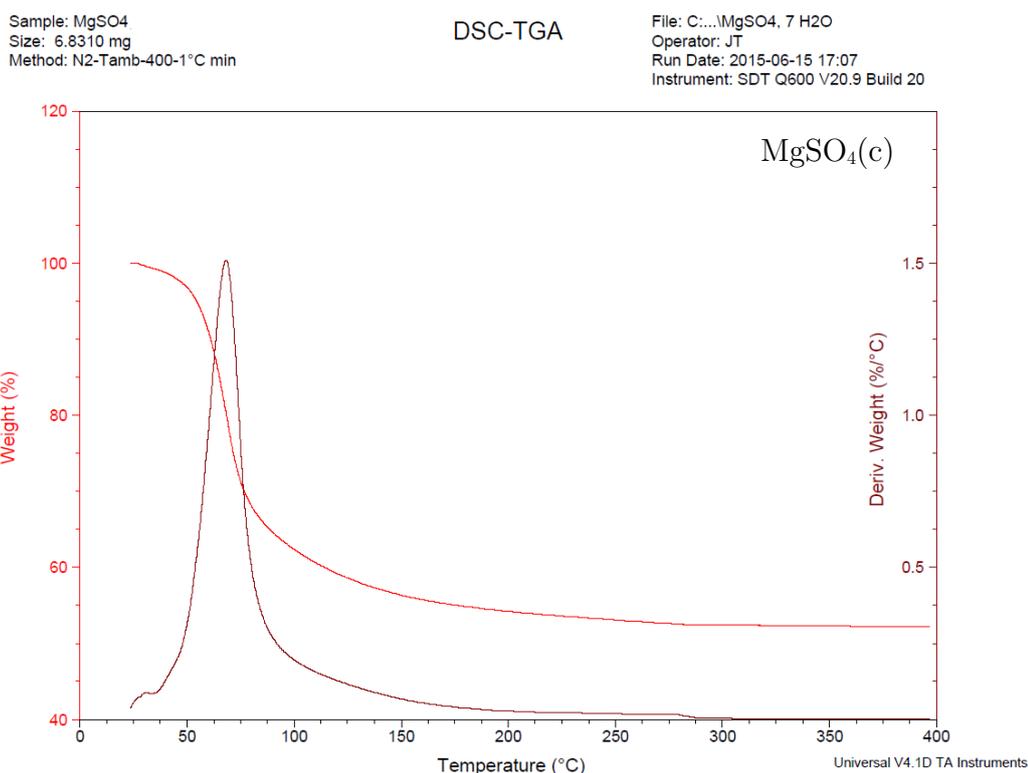


Figure A1-1 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de $MgCl_2, 6H_2O$ (a), $CaCl_2, 2H_2O$ (b) et $MgSO_4, 7H_2O$ (c). Evolution de la masse des échantillons (%) en fonction de la température.

Lorsque les échantillons sont chauffés, ils se déshydratent, et alors une forte variation de la masse de l'échantillon est observable (Figures 1-a, b et c).

A partir de la masse initiale de chaque échantillon, de la variation de sa masse et connaissant les composés finaux, il est possible de remonter à la quantité d'eau que contient chaque échantillon. Le nombre de moles d'eau, par molécule de sel anhydre, pour les sels séchés est indiqué dans le Tableau A1-2.

Afin de d'estimer l'erreur maximale, certaines analyses thermogravimétriques sont également effectuées sur des sels non séchés (*cf.* Tableau A1-2).

Tableau A1-2: Résultats de l'ATG sur des sels séchés et non séchés. nH_2O (sel séché et non séché) correspond au nombre de molécules d'eau par molécule de sel anhydre.

Sels	nH_2O , sel séché	nH_2O , sel non séché
$MgCl_2, 6H_2O$	6.00	6.60 - 11.57
$CaCl_2, 2H_2O$	1.98	2.27 - 7.88
$MgSO_4, 7H_2O$	6.97	n.d

Les résultats de l'ATG réalisés sur des sels non séchés montrent l'absolue nécessité de traiter thermiquement les sels avant leur utilisation. En effet, les quantités d'eau que contient chaque sel peuvent doubler pour MgCl_2 , voir quadrupler pour CaCl_2 . Sécher les sels permet ainsi d'avoir une quantité d'eau connue, et fixe, dans chaque échantillon.

Annexe A2 : Volumes molaires apparents des sucres dans l'eau et en solution électrolytique à 298,15 K.

Tableau A2-1 : Volume molaire apparent du xylose, glucose et saccharose ($V_{\phi s}$) pour différentes molalités en sucre (m_s) dans des solutions aqueuses de LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄, et MgSO₄, de molalité m_E à 298,15 K. ρ désigne la masse volumique des solutions.

Xylose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
Eau					
0,0000	0,997041				
0,2000	1,007771	95,58			
0,4000	1,018064	95,69			
0,6000	1,027959	95,77			
0,8000	1,037481	95,84			
1,0000	1,046633	95,92			
1,2000	1,055450	95,99			
1,5000	1,068062	96,10			
2,0000	1,087612	96,28			
LiCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,000711		0,0000	1,020243	
0,1912	1,010861	95,71	0,4176	1,040666	96,25
0,3909	1,021055	95,78	0,7023	1,053721	96,25
0,7532	1,038544	95,92	0,9711	1,065295	96,44
0,9520	1,047635	95,99	1,1482	1,072736	96,41
1,4781	1,070089	96,19	1,5464	1,088377	96,58
2,0004	1,090351	96,36	1,6731	1,093073	96,66
			1,9580	1,103440	96,71
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008954		0,0000	1,041720	
0,2154	1,020107	95,81	0,4373	1,061579	96,87
0,4530	1,031806	96,01	0,8055	1,077108	96,91
0,7662	1,046472	96,11	1,1599	1,091102	96,96
0,9510	1,054707	96,17	1,9384	1,118889	97,13
1,4923	1,077277	96,35			
1,7320	1,086579	96,42			

Xylose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
NaCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,5000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017099		0,0000	1,054520	
0,2000	1,027252	95,74	0,2000	1,063616	97,05
0,3996	1,036954	95,85	0,4000	1,072370	97,07
0,5996	1,046355	95,92	0,6000	1,080766	97,17
0,7994	1,055378	95,95	0,8000	1,088845	97,23
0,9999	1,064058	96,04	1,0000	1,096633	97,29
1,2000	1,072393	96,20	1,2000	1,104135	97,35
1,4983	1,084370	96,23	1,5000	1,114922	97,40
1,9985	1,102926	96,42	2,0000	1,131639	97,52
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017099		0,0000	1,072261	
0,2000	1,027252	96,15	0,4000	1,089154	97,45
0,3993	1,036954	96,25	0,6000	1,097112	97,52
0,6000	1,046355	96,32	0,8000	1,104825	97,51
0,8000	1,055378	96,37	1,0000	1,112136	97,65
1,0000	1,064058	96,43	1,2000	1,119274	97,67
1,2000	1,072393	96,51	1,5000	1,129479	97,74
1,5000	1,084370	96,60	2,0000	1,145407	97,81
2,0000	1,102926	96,75			
$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,036188				
0,1999	1,045815	96,51			
0,4000	1,054980	96,81			
0,5986	1,063871	96,71			
0,8000	1,072412	96,86			
1,0000	1,080636	96,91			
1,2000	1,088549	96,97			
1,5000	1,099901	97,05			
2,0000	1,117533	97,16			

Xylose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
KCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,004035		0,0000		
0,2499	1,017124	95,74	0,6973	1,072702	96,76
0,5295	1,030997	95,87	1,5357	1,105264	97,00
1,2981	1,065457	96,18	1,9744	1,120485	97,10
1,4273	1,070773	96,23			
1,9323	1,090410	96,40			
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,041391				
0,6973	1,072702	96,76			
1,5357	1,105264	97,00			
1,9744	1,120485	97,10			
MgCl ₂					
$m_E=0,1476$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9025$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008575		0,0000	1,063678	
0,1968	1,018852	95,82	0,1805	1,071893	96,71
0,3936	1,028727	95,90	0,3610	1,079820	96,75
0,5904	1,038221	95,98	0,5415	1,087432	96,87
0,7872	1,047346	96,06	0,7220	1,094826	96,90
0,9840	1,056153	96,12	0,9025	1,101925	96,98
1,1809	1,064587	96,22	1,0829	1,108763	97,07
1,4761	1,076767	96,29	1,3536	1,118652	97,14
1,9681	1,095579	96,46	1,8049	1,134129	97,24
$m_E=0,4744$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2907$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,033072		0,0000	1,090129	
0,1897	1,042427	96,17	0,1721	1,097419	97,04
0,3795	1,051414	96,28	0,3442	1,104438	97,16
0,5692	1,060032	96,42	0,8605	1,124137	97,34
0,7590	1,068376	96,47	1,0325	1,130254	97,41
0,9487	1,076428	96,52	1,2907	1,139215	97,40
1,1385	1,084257	96,51	1,7209	1,153056	97,54
1,4231	1,095330	96,66			
1,8974	1,112640	96,80			

Xylose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
CaCl₂					
$m_E=0,1495$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9653$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,010677		0,0000	1,080208	
0,1989	1,020992	95,96	0,1931	1,088545	97,26
0,3979	1,030897	96,04	0,3861	1,096561	97,32
0,5968	1,040413	96,13	0,5791	1,104258	97,41
0,7957	1,049629	96,12	0,7722	1,111636	97,53
0,9947	1,058346	96,31	0,9652	1,118826	97,53
1,1936	1,066931	96,28	1,1583	1,125646	97,65
1,4920	1,079077	96,39	1,4478	1,135671	97,62
1,9891	1,097934	96,55	1,9304	1,150947	97,81
$m_E=0,4911$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,4231$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,040600		0,0000	1,116503	
0,1965	1,050067	96,46	0,1897	1,123892	97,65
0,3929	1,059150	96,57	0,3795	1,130976	97,77
0,5894	1,067965	96,52	0,5692	1,137761	97,91
0,7858	1,076406	96,58	0,7590	1,144388	97,89
0,9822	1,084487	96,68	0,9487	1,150663	98,02
1,1788	1,092278	96,77	1,1384	1,156642	0,00
1,4735	1,103459	96,88	1,4231	1,165598	98,10
1,9646	1,120793	97,04	1,8974	1,179357	98,17
Na₂SO₄					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,7500$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,015783		0,0000	1,085398	
0,2000	1,026008	96,22	0,2000	1,093898	97,63
0,4000	1,035834	96,28	0,4000	1,102018	97,79
0,6000	1,045263	96,37	0,5996	1,109882	97,76
0,8000	1,054392	96,36	0,8000	1,117289	98,00
1,0000	1,063130	96,44	1,0000	1,124531	98,03
1,2000	1,071528	96,52	1,2000	1,131428	98,13
1,5000	1,083592	96,60	1,5000	1,141445	98,15
2,0000	1,102239	96,77	2,0000	1,156955	98,24
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,057259		0,0000	1,112310	
0,2000	1,066479	96,98	0,2000	1,120133	98,18
0,4000	1,075318	97,08	0,4000	1,127628	98,27
0,6000	1,083753	97,25	0,6000	1,134858	98,29
0,8000	1,091846	97,39	0,8000	1,141695	98,46
1,0000	1,099724	97,40	1,0000	1,148406	98,46
1,2000	1,107189	97,53	1,2000	1,154837	98,49
1,5000	1,117997	97,59	1,5000	1,164022	98,57
1,9999	1,134720	97,73	2,0000	1,178357	98,63

Xylose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
K₂SO₄					
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,062345				
0,4048	1,080096	97,45			
0,6548	1,090388	97,49			
1,1772	1,110353	97,62			
MgSO₄					
$m_E=0,1421$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,8880$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,014754		0,0000	1,097925	
0,1963	1,024900	95,90	0,1776	1,105359	97,64
0,3926	1,034601	96,10	0,2452	1,108115	97,68
0,5889	1,044025	96,05	0,3552	1,112557	97,62
0,7852	1,052930	96,27	0,4906	1,117823	97,73
0,9815	1,061732	96,19	0,7104	1,126126	97,78
1,1777	1,069965	96,37	0,8011	1,129414	97,84
1,4721	1,081826	96,54	1,0656	1,138802	97,87
1,9630	1,100429	96,65	1,3321	1,147773	97,93
			1,7761	1,161864	97,98
$m_E=0,4703$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2614$ mol.kg ⁻¹		
0,0000			0,0000	1,137484	
0,1875	1,060759	96,76	0,1633	1,143530	98,51
0,3420	1,067792	96,86	0,3364	1,149710	98,57
0,5644	1,077564	96,92	0,8409	1,166665	98,56
0,7525	1,085516	96,96	1,2614	1,179732	98,51
0,9267	1,092652	96,96	1,6818	1,191654	98,61
1,1288	1,100545	97,08			
1,4111	1,111157	97,14			
1,8813	1,127663	97,26			

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
Eau					
$m_E=0,0000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	0,997033				
0,2000	1,010389	112,03			
0,4000	1,023053	112,18			
0,6000	1,035251	112,32			
0,8000	1,046824	112,48			
1,0000	1,057877	112,62			
1,2000	1,068563	112,66			
1,5000	1,083619	112,87			
2,0000	1,106648	113,13			
LiCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,000711		0,0000	1,020315	
0,2023	1,014029	112,36	0,1999	1,032741	112,95
0,4123	1,027251	112,36	0,3968	1,044443	113,01
0,8056	1,050303	112,59	0,7990	1,066803	113,16
0,9778	1,059774	112,68	1,0135	1,077909	113,28
1,4889	1,085848	112,96	2,0257	1,124132	113,69
1,9754	1,108229	113,18			
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008954		0,0000	1,041720	
0,4070	1,034550	112,62	0,1829	1,052367	113,58
0,7711	1,055476	112,83	0,4004	1,064492	113,60
0,9812	1,066813	112,93	1,0189	1,095820	113,95
1,4651	1,091020	113,17	1,5328	1,118865	114,18
2,0120	1,115564	113,42	2,0103	1,138401	114,26

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
NaCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,5000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,003161		0,0000	1,054509	
0,2000	1,016285	112,34	0,2000	1,065881	114,00
0,4000	1,028833	112,38	0,4000	1,076749	114,06
0,6000	1,040781	112,52	0,6000	1,087120	114,15
1,0000	1,063167	112,70	0,8000	1,097122	114,13
1,2000	1,073585	112,84	1,0000	1,106580	114,27
1,5000	1,088439	113,00	1,1999	1,115622	114,40
2,0000	1,111209	113,24	1,5000	1,128686	114,43
			2,0000	1,148534	114,64
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017029		0,0000	1,072197	
0,4000	1,041736	112,94	0,2000	1,083013	114,33
0,6000	1,053306	112,95	0,5997	1,103143	114,59
0,8000	1,064285	113,11	0,7998	1,112635	114,59
1,0000	1,074865	113,16	0,9994	1,121657	114,66
1,2000	1,084986	113,23	1,4993	1,142696	114,80
1,4999	1,099284	113,40	2,0002	1,161675	114,97
2,0000	1,121306	113,61			
$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,036112				
0,4000	1,059621	113,36			
0,6000	1,070588	113,45			
0,8000	1,081075	113,54			
1,0000	1,091025	113,71			
1,2000	1,100692	113,73			
1,4981	1,114110	113,97			
2,0001	1,135244	114,10			

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
KCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,004003		0,0000	1,041391	
0,4182	1,030722	112,37	0,2049	1,053431	113,46
0,6129	1,042284	112,50	0,4095	1,064904	113,54
1,0438	1,066136	112,75	0,6003	1,075096	113,69
1,4248	1,085398	112,98	1,0525	1,097699	113,84
1,9962	1,111560	113,26	1,4389	1,115369	113,96
			3,2200	1,181416	114,51
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,019821		0,0000	1,081530	
0,2021	1,032490	112,74	0,1654	1,090154	114,44
0,4276	1,045887	112,97	0,4077	1,102246	114,47
0,9885	1,076464	113,22	0,5934	1,111056	114,57
1,5555	1,103775	113,49	1,0092	1,129605	114,68
2,0417	1,124825	113,66	1,4966	1,149415	114,81
			1,8454	1,162458	114,90
MgCl ₂					
$m_E=0,1476$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9024$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008586		0,0000	1,063678	
0,1968	1,021366	112,47	0,1805	1,073948	113,67
0,3936	1,033578	112,54	0,3610	1,083808	113,70
0,5904	1,045234	112,66	0,4764	1,089895	113,76
0,7872	1,056376	112,77	0,7220	1,102363	113,81
0,9840	1,067044	112,86	0,9024	1,111044	113,92
1,1809	1,077267	112,95	1,0829	1,119402	114,01
1,4760	1,091777	113,11	1,3537	1,131336	114,14
1,9681	1,114096	113,33	1,8049	1,149833	114,30
$m_E=0,4746$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2907$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,033072		0,0000	1,090085	
0,1897	1,044724	112,97	0,1721	1,099167	114,45
0,3795	1,055861	113,09	0,3442	1,107925	114,42
0,5692	1,066499	113,22	0,5163	1,116350	114,44
0,7590	1,076695	113,32	0,6884	1,124479	114,45
0,9487	1,086472	113,41	0,8605	1,132278	114,50
1,1385	1,095868	113,48	1,0399	1,140121	114,54
1,4231	1,109215	113,62	1,2907	1,150556	114,64
1,8974	1,129802	113,81	1,7209	1,167296	114,75

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\#s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\#s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
CaCl ₂					
$m_E=0,1492$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9652$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,010691		0,0000	1,080458	
0,1966	1,023384	112,58	0,1930	1,090924	114,22
0,3978	1,035790	112,67	0,3861	1,100932	114,29
0,5968	1,047513	112,75	0,5791	1,110592	114,21
0,7957	1,058698	112,85	0,7721	1,119615	114,50
0,9946	1,069418	112,93	0,9652	1,128417	114,54
1,1936	1,079650	113,04	1,1583	1,136876	114,57
1,4920	1,094207	113,19	1,4478	1,148804	114,72
1,9892	1,116539	113,42	1,9305	1,167300	114,85
$m_E=0,4911$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,4231$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,040654			1,116503	
0,1965	1,052476	113,24	0,0000	1,125750	115,14
0,3929	1,063753	113,36	0,1898	1,134642	115,09
0,5894	1,074534	113,45	0,3795	1,141804	115,28
0,7858	1,084783	113,62	0,5407	1,151263	115,23
0,9823	1,094681	113,67	0,7590	1,159125	115,23
1,1788	1,104157	113,72	0,9487	1,166540	115,36
1,4734	1,117576	113,87	1,1383	1,177358	115,35
1,9646	1,138288	114,03	1,4231	1,193938	115,45
			1,8974	1,193938	115,45

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\Phi S}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
Na ₂ SO ₄					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,7500$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,015834		0,0000	1,085398	
0,2000	1,028567	112,92	0,2000	1,096007	115,03
0,4000	1,040741	112,95	0,4000	1,106171	115,00
0,6000	1,052336	113,08	0,6000	1,115893	115,02
0,8000	1,063391	113,22	0,8000	1,125189	115,05
1,0000	1,074012	113,28	1,0000	1,134050	115,13
1,2000	1,084163	113,37	1,2000	1,142511	115,22
1,5000	1,098580	113,51	1,5000	1,154558	115,33
1,9999	1,120728	113,70	2,0000	1,173174	115,43
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,057292		0,0000	1,112433	0,00
0,2000	1,068788	114,09	0,2000	1,122262	115,58
0,4000	1,079742	114,20	0,4000	1,131658	115,60
0,6000	1,090224	114,25	0,6000	1,140638	115,64
0,8000	1,100180	114,39	0,8000	1,149331	115,55
1,0000	1,109773	114,44	1,0000	1,157517	115,66
1,2000	1,118925	114,51	1,2000	1,165429	115,68
1,5000	1,131938	114,63	1,5000	1,176626	115,78
2,0000	1,151974	114,76	2,0000	1,193782	115,94
K ₂ SO ₄					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017459		0,0000	1,062345	
0,2045	1,030434	112,74	0,1999	1,073566	114,30
0,3973	1,042096	112,87	0,4027	1,084453	114,32
0,6283	1,055402	113,00	0,6106	1,095088	114,41
1,0299	1,076892	113,25	1,0522	1,116202	114,48
2,1572	1,128393	113,70	2,0181	1,155974	114,78
$m_E=0,3000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,037118				
0,4016	1,060782	113,48			
0,5858	1,070828	113,72			
0,9797	1,091092	113,89			
2,0696	1,139128	114,25			

Glucose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
MgSO ₄					
$m_E=0,1472$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,8880$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,014736		0,0000	1,097925	
0,1963	1,027351	112,63	0,1776	1,107288	114,69
0,3926	1,039436	112,62	0,5328	1,124900	114,78
0,7851	1,061951	112,85	0,7104	1,133180	114,83
0,9814	1,072555	112,88	0,8880	1,141236	114,78
1,1777	1,082494	113,12	1,0656	1,148879	114,85
1,4722	1,096829	113,27	1,3320	1,159736	115,01
1,9629	1,118773	113,52	1,7761	1,176731	115,09
$m_E=0,4703$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2614$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,051961		0,0000	1,137484	
0,1881	1,063088	113,59	0,1682	1,145453	115,40
0,3763	1,073675	113,81	0,6727	1,167466	115,66
0,5644	1,083892	113,79	0,8409	1,174300	115,67
0,7526	1,093716	113,77	1,0091	1,180878	115,69
0,9407	1,102997	113,93	1,2614	1,190361	115,69
1,1288	1,111830	114,12	1,6818	1,204965	115,80
1,4109	1,124599	114,22			
1,8813	1,144472	114,26			

Saccharose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	V_{es} (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	V_{es} (cm ³ .mol ⁻¹)
Eau					
$m_E=0,0000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	0,997033				
0,2000	1,022141	211,68			
0,4000	1,045180	211,99			
0,6000	1,066395	212,25			
0,8000	1,086032	212,43			
1,0000	1,104168	212,68			
1,2000	1,120949	212,96			
1,5000	1,144045	213,27			
2,0000	1,177571	213,79			
LiCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,000711		0,0000	1,020315	
0,2056	1,026204	212,01	0,1910	1,042826	212,78
0,3991	1,048232	212,32	0,3939	1,064813	213,06
0,7675	1,085738	212,65	0,6068	1,085966	213,42
0,9748	1,104495	212,97	0,9871	1,119783	213,74
1,4940	1,145824	213,48	1,4357	1,154094	214,10
2,0247	1,181076	213,96	2,0043	1,190456	214,68
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008952		0,0000	1,041720	
0,9892	1,111823	213,19	0,2049	1,064266	213,97
0,1988	1,033116	212,24	0,3961	1,083649	214,15
0,3676	1,052089	212,44	0,5968	1,102555	214,18
0,8257	1,097358	213,16	1,0178	1,137667	214,59
1,0373	1,115781	213,36	1,4534	1,169056	214,75
2,0253	1,185614	214,24	1,9062	1,196776	215,23

Saccharose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\#s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\#s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
NaCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,5000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,003173		0,0000	1,054520	
0,2000	1,027893	212,09	0,2000	1,076184	214,25
0,4000	1,050599	212,32	0,4000	1,096113	214,43
0,6000	1,071500	212,57	0,6000	1,114469	214,66
0,8000	1,090781	212,85	0,8000	1,131457	214,85
1,0000	1,108661	213,06	1,0000	1,147273	214,96
1,2000	1,125235	213,29	1,2000	1,162025	215,04
1,5000	1,148038	213,56	1,5000	1,182114	215,34
2,0000	1,181218	213,99	2,0000	1,211604	215,65
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017029		0,0000	1,072173	
0,2000	1,040946	212,56	0,2000	1,092806	214,88
0,4000	1,062902	212,85	0,4000	1,111790	215,07
0,6000	1,083120	213,11	0,6000	1,129326	215,23
0,8000	1,101788	213,36	0,8000	1,145550	215,40
1,0000	1,119110	213,55	1,0000	1,160677	215,47
1,2000	1,135169	213,76	1,2000	1,174672	215,65
1,5000	1,157228	214,05	1,5000	1,193958	215,85
2,0000	1,189346	214,49	2,0000	1,222172	216,14
$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,036112				
0,2000	1,058889	213,38			
0,4000	1,079806	213,65			
0,6000	1,099169	213,73			
0,8000	1,116946	214,04			
1,0000	1,133443	214,27			
1,2000	1,148889	214,37			
1,5000	1,169927	214,68			
2,0000	1,200702	215,06			

Saccharose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
KCl					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,004003		0,0000	1,041391	
0,1991	1,028586	211,91	0,2212	1,065891	213,91
0,3992	1,051203	212,33	0,3993	1,084111	213,89
0,5981	1,071932	212,61	0,5970	1,102837	214,07
0,9892	1,108292	213,04	1,0013	1,137049	214,34
1,4938	1,148185	213,45	1,4487	1,169563	214,61
2,0299	1,183556	213,93	1,9708	1,201619	215,04
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=2,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,019821		0,0000	1,081530	
0,3945	1,064608	213,06	0,4270	1,122074	215,15
0,5982	1,085122	213,12	0,5914	1,136003	215,17
0,9783	1,119084	213,65	0,9977	1,166978	215,34
1,4768	1,157234	214,00	1,4983	1,199395	215,70
1,9823	1,189687	214,45	2,0037	1,227276	215,93
MgCl₂					
$m_E=0,1476$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9024$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,008576		0,0000	1,063678	
0,1968	1,032677	212,23	0,1805	1,083227	213,91
0,3931	1,054783	212,47	0,3610	1,101358	214,03
0,5904	1,075287	212,68	0,5415	1,118210	214,16
0,7872	1,094183	212,90	0,7219	1,133989	214,17
1,1808	1,127985	213,32	0,9024	1,148551	214,42
1,4761	1,150329	213,62	1,0829	1,162204	214,60
1,9681	1,182963	214,04	1,3537	1,181080	214,84
			1,8049	1,208991	215,13
$m_E=0,4747$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2904$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,033110		0,0000	1,090167	
0,1897	1,055156	212,99	0,1721	1,107633	214,65
0,3795	1,075516	213,14	0,3442	1,123930	214,65
0,5692	1,094292	213,42	0,5163	1,139124	214,75
0,7589	1,111750	213,59	0,6884	1,153248	214,97
0,9487	1,127941	213,80	0,8605	1,166495	215,11
1,1384	1,143080	213,95	1,0326	1,178988	215,18
1,4230	1,163859	214,23	1,2908	1,196198	215,42
1,8973	1,194338	214,61	1,7210	1,221805	215,67

Saccharose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
CaCl ₂					
$m_E=0,1492$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,9652$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,010603		0,0000	1,080221	
0,1989	1,034909	211,99	0,3861	1,118684	214,71
0,3979	1,057160	212,44	0,5791	1,135876	214,63
0,5968	1,077681	212,70	0,7722	1,151759	214,75
0,7957	1,096613	212,98	0,9652	1,166392	215,01
0,9946	1,114314	213,05	1,1583	1,180074	215,19
1,1935	1,130671	213,23	1,4478	1,198920	215,41
1,4919	1,152903	213,67	1,9303	1,226531	215,74
1,9891	1,185573	214,08			
$m_E=0,4911$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,4231$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,040600		0,0000	1,116354	
0,1965	1,062986	213,38	0,1898	1,134355	215,02
0,3929	1,083611	213,51	0,5690	1,166247	215,52
0,5894	1,102615	213,73	0,7586	1,180579	215,55
0,7858	1,120215	213,91	0,9487	1,193803	215,79
0,9823	1,136543	214,08	1,1380	1,206062	216,01
1,1788	1,151698	214,27	1,4231	1,223285	216,10
1,4734	1,172563	214,51	1,8975	1,248396	216,36
1,9646	1,202991	214,90			
Na ₂ SO ₄					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,7500$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,015710		0,0000	1,085398	
0,2000	1,039857	212,42	0,2000	1,105739	215,79
0,4000	1,061987	212,77	0,4000	1,124483	215,81
0,6000	1,082339	213,09	0,6000	1,141760	215,92
0,8772	1,108063	213,37	0,8000	1,157731	216,04
1,0000	1,118548	213,57	1,0000	1,172516	216,18
1,2000	1,134753	213,74	1,2000	1,186250	216,32
1,5000	1,156914	214,05	1,5000	1,205216	216,44
2,0000	1,189217	214,47	1,9988	1,232794	216,67
$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,0000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,057259		0,0000	1,112437	
0,2000	1,079149	214,44	0,2000	1,131408	216,46
0,4000	1,099222	214,71	0,4000	1,148860	216,57
0,6000	1,117733	214,89	0,6000	1,164947	216,70
0,8000	1,134849	215,04	0,8000	1,179836	216,81
1,0000	1,150695	215,21	1,0000	1,193566	217,00
1,2000	1,165416	215,36	1,2000	1,206435	217,06
1,5000	1,185628	215,58	1,5000	1,224187	217,13
2,0000	1,215237	215,82	2,0000	1,249870	217,42

Saccharose					
m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	m_s (mol.kg ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	$V_{\phi s}$ (cm ³ .mol ⁻¹)
K ₂ SO ₄					
$m_E=0,1500$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,5000$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,017467		0,0000	1,062345	
0,1987	1,041231	212,88	0,1866	1,082383	214,69
0,3647	1,059624	213,01	0,3874	1,102246	214,92
0,7863	1,101049	213,52	0,7931	1,137927	215,09
1,0090	1,120344	213,74	0,9975	1,153861	215,28
1,5024	1,157968	214,14	1,4903	1,187906	215,57
1,9577	1,187490	214,49	1,9833	1,216579	215,94
$m_E=0,3000$ mol.kg ⁻¹					
0,0000	1,037113				
0,2014	1,060099	213,66			
0,3954	1,080421	213,94			
0,8049	1,118544	214,24			
1,0203	1,136238	214,50			
1,5167	1,172274	214,85			
1,9716	1,200407	215,14			
MgSO ₄					
$m_E=0,1472$ mol.kg ⁻¹			$m_E=0,8880$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,014765		0,0000	1,097925	
0,1963	1,038547	212,58	0,1776	1,115844	215,60
0,3925	1,060410	212,81	0,3552	1,132516	215,55
0,5889	1,080606	212,99	0,5328	1,148000	215,63
0,7852	1,099254	213,21	0,7104	1,162504	215,61
0,9815	1,116569	213,39	0,8880	1,175808	215,91
1,1777	1,132642	213,58	1,0656	1,188429	215,97
1,4718	1,154621	213,91	1,3320	1,205848	216,12
1,9629	1,186808	214,35	1,7761	1,231526	216,36
$m_E=0,4703$ mol.kg ⁻¹			$m_E=1,2614$ mol.kg ⁻¹		
0,0000	1,051961		0,0000	1,137484	
0,1881	1,073044	214,10	0,1682	1,152893	216,43
0,3763	1,092547	214,14	0,3364	1,167220	216,57
0,5644	1,110524	214,38	0,5046	1,180650	216,55
0,7526	1,127293	214,45	0,6727	1,193193	216,59
0,9407	1,143021	214,40	0,8409	1,204891	216,72
1,1288	1,157320	214,76	1,0091	1,215862	216,83
1,4110	1,177297	214,96	1,2614	1,231256	216,86
1,8813	1,206548	215,29	1,6818	1,253872	217,10

Annexe A3 : Propriétés d'hydratation des ions

Tableau A3-1 à 4 : Propriétés d'hydratation de Na^+ (Tableau A3-1), K^+ (Tableau A3-2), Mg^{2+} (Tableau A3-3), et Ca^{2+} (Tableau I A3-4), obtenues par mécanique quantique à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $H_{C+/w}$: énergie d'hydratation du cation
- $dH_{C+/w}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation du cation par rapport à N_w
- d : distance moyenne entre l'ion et l'atome d'oxygène des molécules d'eau en coordinations.

Tableau A3-1 : Propriétés d'hydratation de Na^+ .

Na^+				
N_w	CN	$H_{C+/w}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$dH_{C+/w}/dN_w$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot N_w^{-1}$)	d (Å)
0	0	0	0	
1	1	-108	-108	
2	2	-221	-112	
3	3	-320	-99	
4	4	-398	-79	
5	5	-436	-37	2,38
6	5	-405	30	2,38
7	5	-436	-30	2,41
8	5	-416	20	2,43
9	4	-376	40	2,36
10	5	-441	-65	2,41
11	5	-477	-37	2,40
12	5	-501	-24	2,48
13	6	-478	24	2,49
14	6	-506	-28	2,47
15	5	-503	3	2,40
16	5	-489	14	2,41
17	6	-519	-30	2,53
18	5	-532	-13	2,39
19	5	-542	-10	2,40

Tableau A3-2 : Propriétés d'hydratation de K⁺.

K ⁺				
N _w	CN	H _{C⁺/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C⁺/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	d (Å)
0	0	0	0	
0	0	0	0	
1	1	-78	-78	
2	2	-156	-77	
3	3	-228	-72	
4	4	-288	-61	
5	5	-310	-22	
6	4	-354	-44	
7	5	-387	-33	
8	5	-416	-29	
9	6	-440	-24	2,81
10	6	-367	73	2,84
11	6	-399	-32	2,84
12	6	-378	21	2,84
13	6	-403	-25	2,91
14	6	-382	21	2,92

Tableau A3-3 : Propriétés d'hydratation de Mg^{2+} .

N _w	CN	Mg ²⁺		d (Å)
		H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	
0	0	0	0	
0	0	0		
1	1	-293	-293	
2	2	-730	-438	
3	3	-1011	-280	
4	4	-1253	-242	
5	5	-1352	-99	
6	6	-1595	-243	
7	6	-1704	-110	
8	6	-1780	-75	
9	6	-1876	-96	
10	6	-1955	-79	
11	6	-2032	-77	
12	6	-2081	-49	
13	6	-2144	-64	
14	6	-2212	-67	2,10
15	6	-2262	-50	2,10
16	6	-2210	52	1,95
17	6	-2150	59	2,12
18	6	-2120	30	2,13
19	6	-2115	5	2,13
20	6	-2178	-63	2,12
21	6	-2176	2	2,12
22	6	-2192	-16	2,12

Tableau A3-4 : Propriétés d'hydratation de Ca^{2+} .

N _w	CN	Ca ²⁺		d (Å)
		H _{C+/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{C+/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	
0	0	0		
1	1	-279	-279	
2	2	-510	-231	
3	3	-728	-218	
4	4	-924	-196	
5	5	-1084	-159	
6	6	-1241	-157	
7	7	-1329	-88	
8	7	-1414	-85	2,43
9	8	-1435	-21	2,49
10	7	-1580	-145	2,42
11	8	-1589	-9	2,49
12	7	-1532	57	2,45
13	8	-1576	-44	2,51
14	8	-1631	-55	2,51
15	8	-1660	-30	2,50
16	7	-1631	29	2,45
17	8	-1682	-50	2,52
18	8	-1702	-20	2,51
19	8	-1723	-21	2,51
20	7	-1756	-33	2,44

Tableau A3-5 et 6 : Propriétés d'hydratation de Cl^- (Tableau A3-5), et SO_4^{2-} (Tableau A3-6) obtenues par mécanique à 298,15 K. Avec :

- N_w : nombre de molécules d'eau dans le système
- CN : nombre de coordinations de l'ion
- $H_{A-/w}$: énergie d'hydratation de l'anion
- $dH_{A-/w}/dN_w$: dérivée de l'énergie d'hydratation de l'anion par rapport à N_w
- d : distance entre l'ion et les atomes d'hydrogène des molécules d'eau en coordinations.

Tableau A3-5 : Propriétés d'hydratation de Cl^- .

Cl^-				
N_w	CN	$H_{A-/w}$ (kJ.mol ⁻¹)	$dH_{A-/w}/dN_w$ (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	d (Å)
0	0	0		
1	1	-57	-57	
2	2	-112	-56	
3	3	-158	-45	
4	4	-192	-35	
5	5	-234	-42	
6	5	-242	-7	2,49
7	4	-229	13	2,45
8	5	-298	-69	2,40
9	5	-315	-17	2,38
10	5	-327	-13	2,35
11	5	-352	-25	2,30
12	6	-347	5	2,33
13	5	-319	27	2,38
14	5	-326	-6	2,36
15	5	-348	-22	2,34
16	5	-364	-16	2,33
17	5	-344	20	2,35
18	5	-355	-11	2,40
19	5	-378	-23	2,38

Tableau A3-6 : Propriétés d'hydratation de SO_4^{2-} .

N _w	CN	SO ₄ ²⁻		d (Å)
		H _{A-/w} (kJ.mol ⁻¹)	dH _{A-/w} /dN _w (kJ.mol ⁻¹ .N _w ⁻¹)	
0	0	0		
1	1	-200	-200	
2	2	-394	-194	
3	3	-548	-155	
4	4	-714	-166	
5	5	-854	-140	
6	6	-966	-113	
7	7	-1101	-134	
8	8	-1227	-126	
9	9	-1330	-103	1,86
10	8	-1368	-37	1,82
11	8	-1456	-89	1,81
12	9	-1568	-111	1,83
13	9	-1688	-121	1,88
14	9	-1807	-118	1,91
15	11	-1903	-96	1,90
16	11	-1959	-56	1,86
17	9	-2045	-86	1,85
18	10	-2145	-100	1,84
19	10	-2222	-78	1,82
20	11	-2322	-99	1,86
21	11	-2507	-185	1,83
23	11	-2581	-37	1,86

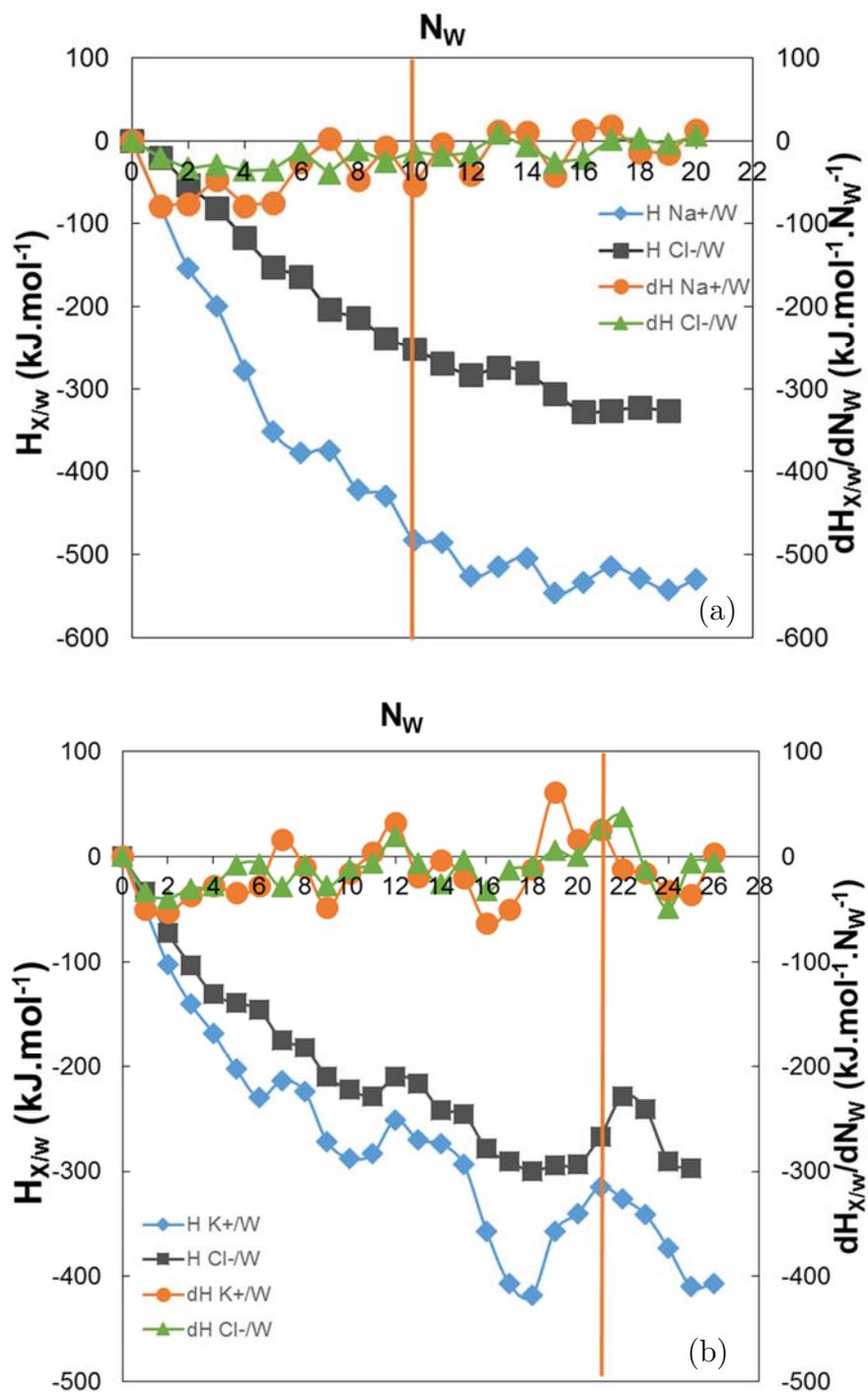
Annexe A4 : Energie d'interaction ternaire

Tableau A4-1 : Energie d'interaction ternaire entre Li^+ , Cl^- et l'eau, $H_{\text{C}^+/\text{A}^-/\text{W}}$, obtenues par mécanique, en fonction du nombre de molécules d'eau, N_{W} , à 298,15 K, système LiCl / eau .

N_{W}	$H_{\text{C}^+/\text{A}^-/\text{W}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
0	
4	82
5	87
6	16
7	16
8	35
9	40
10	36
11	108
12	81
13	36
14	39

Annexe A5 : Propriétés d'hydratation de LiCl et KCl

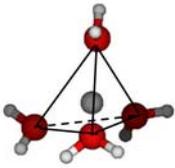
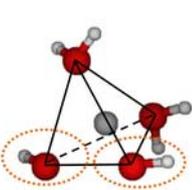
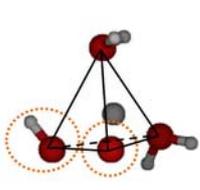
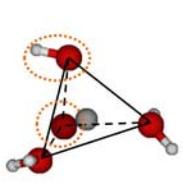
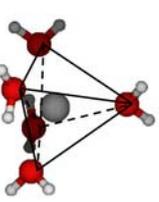
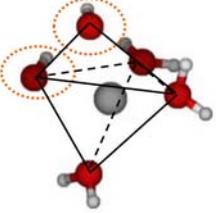
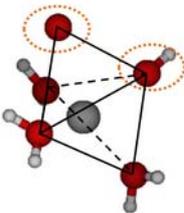
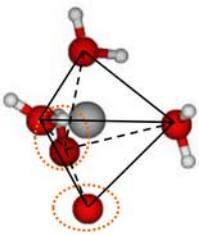
Figure A5-1 : Evolution des énergies d'hydratation des ions en présence de leur contre-ion, $H_{X/W}$ et de leur dérivée, $dH_{X/W}/dN_W$, en fonction du nombre de molécules d'eau N_W à 298,15K. NaCl (a), KCl(b)

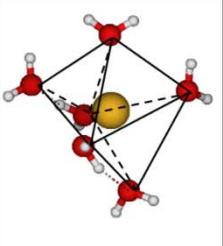
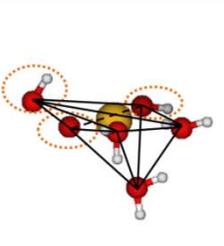
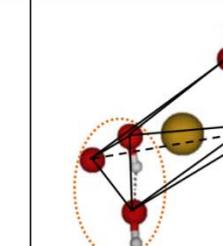
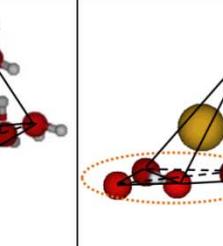


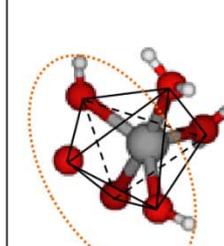
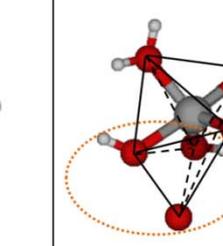
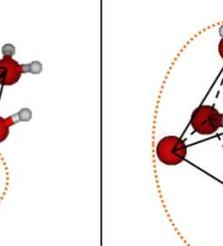
Annexe A6 : Propriétés des espèces dans les systèmes sucre / cation / eau

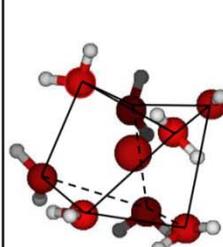
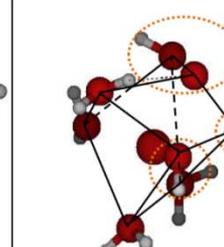
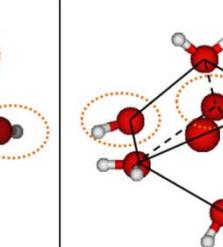
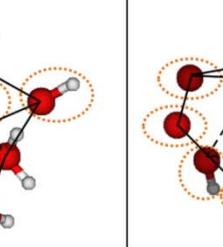
Tableau A6-1 : Structure géométrique des atomes d'oxygène coordonnés aux cations dans les systèmes cation / eau et dans les systèmes cation/ sucre / eau. Cations : Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Sucres : xylose , glucose (gluc), saccharose (sac).

Les oxygènes entourés appartiennent au sucre, les autres, à l'eau.

Li^+ CN=4				
	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ $N_W=6$	Xylose_ $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ $N_W=12$	Gluc_ $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ $N_W=16$	Sac_ $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ $N_W=8$
	Structure tétraédrique			
Na^+ CN=5				
	$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ $N_W=13$	Xylose_ $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ $N_W=11$	Gluc_ $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ $N_W=6$	Sac_ $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ $N_W=9$
	Structure bipyramidale trigonale			

K ⁺ CN=6				
	K ⁺ (H ₂ O) ₆ N _W =9	Xylose_K ⁺ (H ₂ O) ₆ N _W =5	Gluc_K ⁺ (H ₂ O) ₆ N _W =5	Sac_K ⁺ (H ₂ O) ₆ N _W =9
	Structure octaédrique			

Mg ²⁺ CN=6				
	Mg ²⁺ (H ₂ O) ₁₅ Structure octaédrique N _W =15	Xylose_Mg ²⁺ (H ₂ O) ₈ Structure octaédrique	Gluc_Mg ²⁺ (H ₂ O) ₁₁ Structure octaédrique	Sac_Mg ²⁺ (H ₂ O) ₁₃ Structure octaédrique

Ca ²⁺ CN=8				
	Ca ²⁺ (H ₂ O) ₈ N _W =11	Xylose_Ca ²⁺ (H ₂ O) ₈ N _W =12	Gluc_Ca ²⁺ (H ₂ O) ₈ N _W =11	Sac_Ca ²⁺ (H ₂ O) ₈ N _W =13
	Structure carré anti-prismatique			

Annexe A7 : Propriétés des espèces dans les systèmes sucre/électrolyte

Tableau A7-1 : Energies d'interaction entre le cation et l'anion, $H_{C+/A-}$, dans l'eau pure et en présence de glucose.

		$H_{C+/A-}$ (kJ.mol ⁻¹)
LiCl	Eau pure	-390
	Avec glucose	-320
NaCl	Eau pure	-300
	Avec glucose	-320
KCl	Eau pure	-300
	Avec glucose	-300

Tableau A7-2 : Nombre de coordinations des cations, CN , de Li^+ , Na^+ , K^+ , et nombre d'interactions sucre / cation ($n_{inter\ S/C+}$), dans l'eau, dans les systèmes glucose/cation, et dans les systèmes glucose / électrolyte, à 298,15K.

		Li^+	Na^+	K^+
CN cation	Eau	<u>4</u> -5	5	6
	Système glucose/cation	2	3	3
	Système glucose/électrolyte	3	3	4
$n_{inter\ S/C+}$	Système glucose/cation	2	2	2.5
	Système glucose/électrolyte	2	2	2

Tableau A7-3 : Energies d'interaction glucose / cation, $H_{S/C+}$ dans les systèmes glucose / électrolyte, à 298,15 K.

	$H_{S/C+}$ (kJ.mol ⁻¹)
Li⁺	-120
LiCl	-90
Na⁺	-70
NaCl	-80
K⁺	-40
KCl	-15

Tableau A7-4 : Energies d'hydratation du cation, $H_{C+/W}$, seuls dans l'eau, dans les électrolytes, dans les systèmes glucose / cation et glucose / électrolyte, à 298,15 K.

		$H_{C+/W}$ (kJ.mol ⁻¹)
Li⁺	Eau	-570
	Système LiCl	-570
	Système glucose/cation	-450
	Système glucose/électrolyte	-450
Na⁺	Eau	-420
	Système NaCl	-450
	Système glucose/cation	-370
	Système glucose/électrolyte	-360
K⁺	Eau	-390
	Système KCl	-410
	Système glucose/cation	-330
	Système glucose/électrolyte	-350

Tableau A7-5 : Energies d'interaction ternaire dans les systèmes glucose / électrolyte, à 298,15 K.

Système	$H_{S/C+/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$H_{S/A-/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$H_{C+/A-/W}$ (kJ.mol ⁻¹)	$H_{S/C+/A-}$ (kJ.mol ⁻¹)	$H_{S/C+/A-/W}$ (kJ.mol ⁻¹)
Glucose/LiCl	-10	10	20	20	-20
Glucose/NaCl	40	20	30	10	-20
Glucose/KCl	60	30	30	10	-20

Annexe A8 : Flux additionnel de sucre et nombre d'hydratation

Tableau A8-1 : Flux additionnel de sucre, J ($\times 10^7 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) [2] et nombres d'hydratation du glucose correspondants, n_H , à 298,15K. $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $[\text{Cation}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de diffusion.

Sucre	Electrolyte	ΔJ ($\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	n_H sucre
Xylose	eau	0	3,99
	NaCl	3,20	3,67
	Na ₂ SO ₄	10,20	3,53
Glucose	eau	0,00	4,71
	NaCl	3,00	4,25
	Na ₂ SO ₄	10,50	4,06
Saccharose	eau	0,00	7,93
	NaCl	0,20	7,41
	Na ₂ SO ₄	5,70	7,05

Tableau A8-2 : Flux additionnel de xylose, glucose et saccharose (J) en présence de Na₂SO₄ à différentes concentrations [2] et nombres d'hydratation du sucre correspondants (n_H) à 298,15K. $[\text{Sucre}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ - Régime de diffusion.

Diffusion			
Sucre	[Na ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	n_H sucr e
Xylose	0	0	3,99
	0,25	2,4	3,74
	0,50	10,2	3,53
	1	19,9	3,19
Glucose	0	0	4,71
	0,25	3,4	4,35
	0,5	10,5	4,06
Saccharose	0	0	7,93
	0,25	2	7,47
	0,5	5,7	7,05

Tableau A8-3 : Flux additionnel de xylose et de glucose (J) en présence de NaCl à différentes concentrations [2] et nombres d'hydratation du sucre correspondants (n_H) à 298,15K. $[Sucre]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ – Régime de filtration – $J_V=0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Filtration			
	[NaCl] (mol.L ⁻¹)	ΔJ ($\times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	n_H sucre
Xylose	0	0	3,99
	0,25	8,3	3,84
	0,5	16,1	3,70
	1	24,6	3,44
Glucose	0	0	4,71
	0,25	5,3	4,35
	0,5	19,5	4,06
	1	29,7	3,64

Liste des travaux

Publications

- J. Teychené, H. Roux-de Balmann, S. Galier, Role of the triple Solute/Ion/Water interactions on the saccharide hydration: a volumetric approach, Carbohydrate research 448 (2017), 118-127.

Communications :

Congrès avec comité de lecture

- S. Galier , J. Teychené, H. Roux-de Balmann, Impact des interactions triples sucre/ion/eau sur l'hydratation des sucres : approche thermodynamique, 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), juillet 2017.
- J. Teychené, H. Roux-de Balmann, L. Maron, S. Galier, Caractérisation multi-échelles des interactions sucre/électrolyte : pour une meilleure compréhension du transfert en nanofiltration, 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), juillet 2017.
- J. Teychené, H. Roux-de Balmann, S. Galier, Volumetric properties versus mass transfer in membranes processes, European Symposium on Applied Thermodynamics-ESAT (Roumanie), mai 2017.

Congrès sans comité de lecture

- J. Teychené, H. Roux-de Balmann, S. Galier, Characterization of the solute/electrolyte interactions: toward a better prediction of the mass transfer in membrane processes Journées du Club français des membranes (CFM), avril 2016

Caractérisation multi-échelle des interactions sucre / électrolyte pour une meilleure compréhension du transfert en nanofiltration.

Différentes études ont mis en évidence que la présence d'électrolyte modifie les performances de la nanofiltration et que l'augmentation du transfert observée est majoritairement gouvernée par la modification des propriétés du soluté (interactions soluté / électrolyte). Cependant, de nombreux verrous scientifiques et techniques restent encore à lever pour promouvoir l'intégration de ces opérations à l'échelle industrielle. Dans ce contexte, le travail proposé vise à améliorer la compréhension des mécanismes de transfert en s'appuyant d'une part sur la caractérisation multi-échelle des interactions dans les systèmes soluté neutre / électrolyte et plus particulièrement l'hydratation des espèces, et d'autre part sur la recherche de corrélations entre ces propriétés et les grandeurs de transfert. Plus précisément, il s'agit de comprendre comment les ions agissent sur les propriétés d'hydratation des sucres et leur transfert à travers une membrane de nanofiltration. Dans un premier temps, les propriétés volumiques de sucres (xylose, glucose, saccharose), qui caractérisent l'hydratation des solutés à l'échelle macroscopique, déterminées pour différentes compositions ioniques (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄), montrent que la déshydratation des sucres est principalement gouvernée par les interactions sucre / ions, dépendantes des propriétés des ions (valence, taille). Dans un second temps, la mécanique quantique est utilisée pour décrire les propriétés d'hydratation des ions et des sucres, seuls, puis en mélange à l'échelle microscopique. Il est montré que les sucres et les ions se déshydratent et que les sucres sont d'autant plus déshydratés que le nombre d'interactions sucre / ions augmente, qui lui-même augmente avec le nombre de coordinations des ions dans l'eau. Enfin, des corrélations quantitatives sont obtenues entre les propriétés d'hydratation des espèces (nombre d'hydratation, nombre de coordinations, nombre d'interactions...) obtenues aux différentes échelles et les grandeurs caractérisant le transfert. Ainsi, à partir de ces résultats prometteurs, des travaux complémentaires devraient permettre d'améliorer la prédiction des performances de la nanofiltration pour le traitement de solutions contenant des solutés organiques en présence d'électrolyte.

Mots-clés: Sucre, Electrolyte, Hydratation, Mécanique quantique, Transfert, Nanofiltration,

Multi-scale characterization of saccharide / electrolyte interactions for a better understanding of the transfer through nanofiltration membranes.

Different studies have shown that the presence of electrolyte modifies the nanofiltration performances and that the increase of the neutral solute transfer is mainly governed by the modification of the solute properties (neutral solute / electrolyte interactions). However, the development of such membrane processes is still limited since it is hardly possible to predict the process performances. In this context, the aim of this work is to study the neutral solute / electrolyte interactions using a fundamental multi scale approach in order to improve the knowledge of the transfer mechanisms taking place through nanofiltration membranes. More precisely, the objective is to understand how the ions act on the hydration properties of the saccharides and their transfer through a nanofiltration membrane. Firstly, the saccharide volumetric properties (xylose, glucose, sucrose), which characterize the solute hydration at the macroscopic scale, are determined in presence of various electrolytes (LiCl, NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄). The results show that the saccharide dehydration is due to the predominance of the saccharide / ions interactions depending on the ions' properties (valence, size). Secondly, quantum mechanics is used to describe the hydration properties of ions and saccharides, alone and then in a mixture at the microscopic scale. It is shown that both saccharide and ions are dehydrated and that the saccharides are more dehydrated for increasing saccharide / ions interactions number, which in turn increases with the ion's coordination number in water. It is also shown that the species hydration properties, obtained at different scales are consistent. Finally, quantitative correlations between the species hydration properties and the saccharide mass transfer parameters are obtained. Thus, from these promising results, further work will be devoted to improve the prediction of the performance of nanofiltration for the treatment of solutions containing organic solutes in the presence of electrolyte.

Keywords: Saccharide, Electrolyte, Hydration, Quantum Mechanics, Transfer, Nanofiltration