L'activité en fonction de la dilution, la force ionique, la complexation : comment décrire ces phénomènes ?

Claude-Gilles DUSSAP, Oumar TOURE et André LEBERT

Institut Pascal - Axe Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes
UMR CNRS 6602 - Université Blaise Pascal

Journée thématique SFGP: Thermodynamique et les bioprocédés – 12 décembre 2012

Contexte

Appliquer à des milieux biologiques et alimentaires des modèles de solutions couramment utilisés en génie chimique.

- avec de l'eau « presque » toujours
- avec des électrolytes (faibles et forts) systématiquement
- des équilibres chimiques complexes
- des solutés organiques variés

Nécessité d'une approche prédictive, incluant:

- les écarts par rapport aux situations de référence (coefficients d'activité)
- la prise en compte des équilibres chimiques: dissociation, complexation, hydratation, oxydo-réduction

Plan

I- Notions de base

- a_W, pH et pK_a
- Potentiel chimique
- Propriétés de formation d'un corps pur
- Etats de référence

II- Modèles de coefficients d'activité

- Modèle de solutions d'électrolytes : ULPDHS
- Modèle COSMO-RS
- Extensions du modèle COSMO-RS

III- Propriétés de formation

- Etats de référence
- Enthalpie de formation
- Enthalpie libre de formation
- Modélisation du pK_a

I- Notions de base

1. a_W, pH et pK_a

2.Potentiel chimique

3. Propriétés de formation d'un corps pur

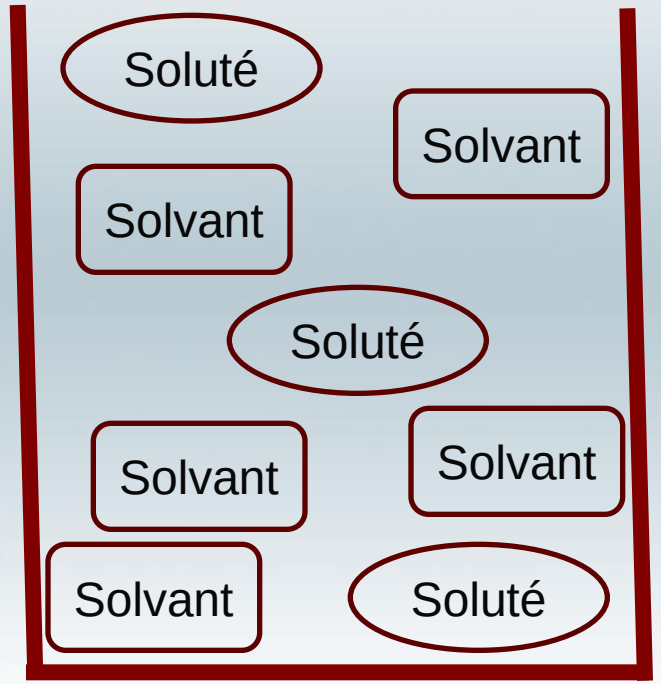
4. Etats de référence

a_W, pH et pK_a (1)

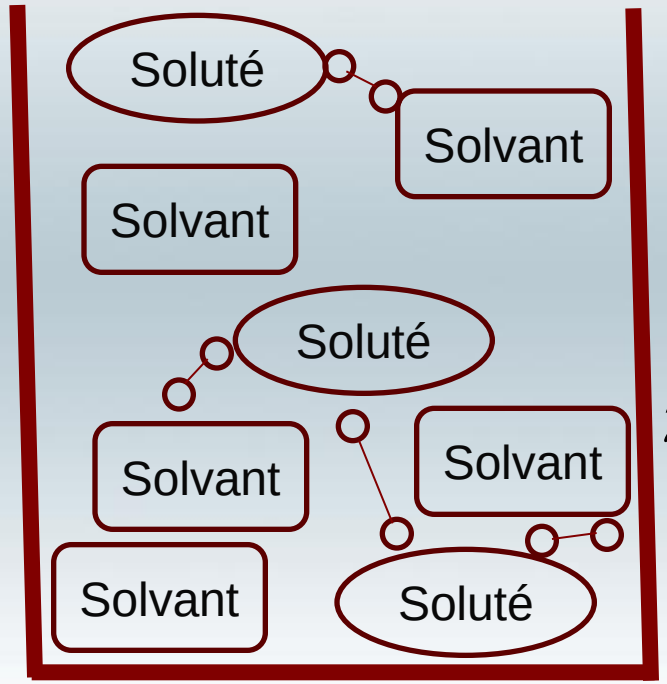
$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{\text{eau}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

- Activité d'une espèce i en solution

$$a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^0}$$



Solution « idéale » sans intéraction entre constituants



Solution réelle avec intéractions solvant/soluté et soluté/soluté

C_i : Concentration de l'espèce i dans le mélange

C^0 : Concentration de référence égale à 1 mol/L

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i (ou écart à l'idéalité)

i= H_2O

$$a_i = a_W$$

a_W, pH et pK_a (2)

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

m : molalité (mol/kg de solvant) ; X: fraction molaire

$$a_W = \gamma^m_{H_2O} m_{H_2O}$$
$$a_W = \gamma_{H_2O} X_{H_2O}$$

- Expression du pH

$$pH = -\log\left(\gamma^m_{H^+} \frac{m_{H^+}}{m_s^{H^+}}\right) \xrightarrow{m_s^{H^+} = 1 mol.kg^{-1}} pH = -\log\left(\gamma^m_{H^+} m_{H^+}\right)$$

- Expression du pK_a

$$AH\,(ou\ BH^+) + H_2O\,(base) \rightleftarrows H_3O^+ + A^-\,(ou\ B)$$

$$K_a = \frac{(a_{H^+}\ ou\ a_{H_3O^+})(a_B)}{(a_A)} \longrightarrow pK_a = pH + \log\left(\frac{a_A}{a_B}\right)$$

a_W, pH et pK_a (3)

Influence de la force ionique sur le pK_a

$$AH\,(ou\,BH^+) + H_2O\,(base) \rightleftarrows H_3O^+ + A^-\,(ou\,B)$$

- Expression du pK_a (en présence d'ions)

$$\begin{cases} I = \frac{1}{2}\sum_i \left(C_i \eta_i^{\,2}\right) \\ a_i = c_i f_i \end{cases}$$

$$pK_a = pK'_a + 0.51065 \sum_i \left(\nu_i \eta_i^{\,2}\right) \frac{\sqrt{I_m}}{1 + 1.6\sqrt{I_m}}$$

Potentiel chimique (1)

- Expression du potentiel chimique (ou enthalpie libre molaire partielle)

Enthalpie libre de formation dans l'état de référence

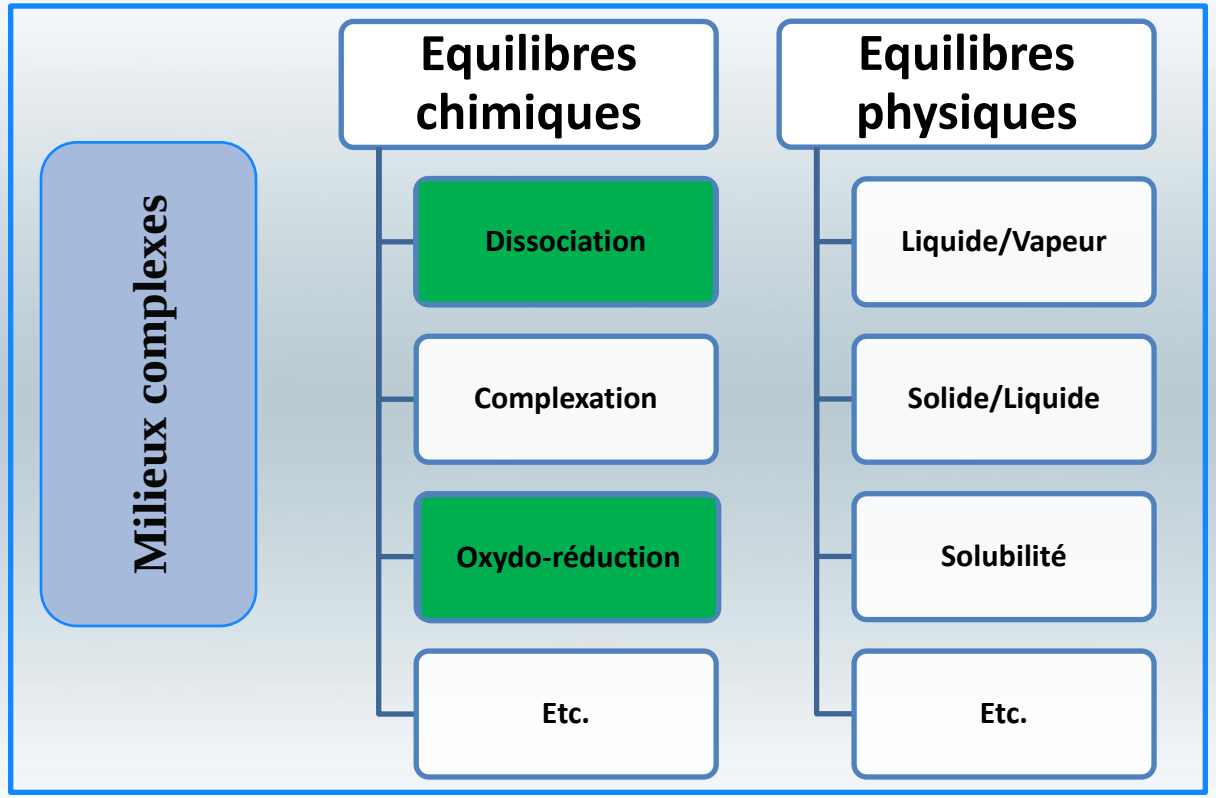
$$g_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = g_i^r + RT \ln\left(\gamma_i x_i\right)$$

2 problématiques

- Modéliser les coefficients d'activité γ_i
- Modéliser les propriétés de formation g_i^r et h_i^r

Potentiel chimique (2)

- Compilation des valeurs des propriétés de formation pour des produits biologiques et alimentaires (Ould Moulaye, 1997)



☞ Nécessité de disposer de données d'enthalpies libres (ou potentiels chimiques), d'enthalpies et de capacités calorifiques fiables et cohérentes!!

Potentiel chimique (3)

Equilibre de dissociation

$$AH\,(ou\,BH^+) + H_2O\,(base) \rightleftarrows H_3O^+ + A^-\,(ou\,B)$$

- Expression thermodynamique de la constante d'acidité(à DI dans l'eau)

Echelle des molalités
(A l'équilibre thermodynamique)

$$\Delta g = g^m_{A^-} + g^m_{H^+} - g^m_{AH} = RT \ln\left(\frac{\gamma^m_{H^+} m^m_{H^+} \gamma^m_{A^-} m^m_{A^-}}{\gamma^m_{AH} m^m_{AH}}\right)$$

Conditions de référence :

$$\begin{cases} T_r = 25°C \\ p_r = 1atm \\ g^m_{H^+r} = 0 \end{cases}$$

$$pK = \frac{1}{RT\ln 10}\left(g^m_{A^-r} - g^m_{AHr}\right)$$

Potentiel chimique (4)

Equilibre d'oxydo-réduction

$$ox + ne^- \rightleftarrows red$$

Electro-chimie

$$\begin{cases} g_{e^- r} = -\mathcal{F} E \\ \mathcal{F} = 96485\, C.mol^{-1} \end{cases}$$

Dans les conditions de référence

$$E^0 = -\frac{g_{e^- r}}{\mathcal{F}} = \frac{1}{n\mathcal{F}}\left(g^m_{ox\,r} - g^m_{red\,r}\right)$$

Enthalpie libre de formation du réducteur

Enthalpie libre de formation de l'oxydant

Connaissant les valeurs des coefficients d'activité (modèle ULPDHS)

$$E_{25°C} = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\frac{\gamma^m_{ox} m_{ox}}{\gamma^m_{red} m_{red}}\right)$$

Propriétés de formation

- Description de l'état thermodynamique d'un corps pur

Valeurs de 2 degrés de liberté à fixer

$T_r = 298,15\ K$

Calculs des autres propriétés

$p_r = 1atm = 1,01325\ Pa$

Corps pur

($T = T_r$, $p = p_r$)

- **Gaz parfait**
- **Liquide**
- **Solide**

Etats de référence en chimie quantique

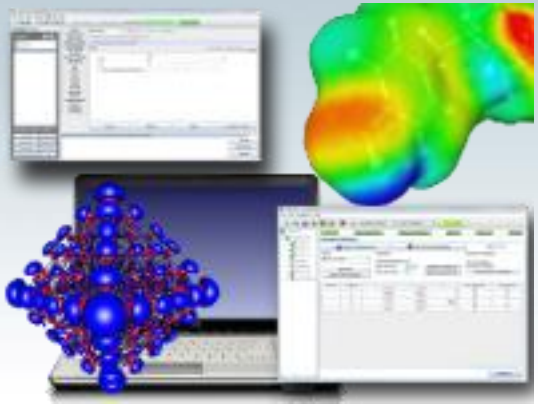
$$\Delta G_f^{298,15K} ; \Delta H_f^{298,15K}$$

II- Modèles de coefficients d'activité

1. Modèle de solutions électrolytiques (ULPDHS)

2. Modèle COSMO-RS

3. Extension du modèle COSMO-RS



Modèle de solutions électrolytiques (1)

Modèle développé dans notre laboratoire ULPDHSV

Interactions de courte portée (SR)

Interactions de longue portée (LR)

Modèle UNIFAC

(Larsen *et al.*, 1987) basé sur une méthode de contribution de groupes

Interactions physiques

Modèle chimique

qui considère l'hydratation variable des espèces en solution

Interactions chimiques

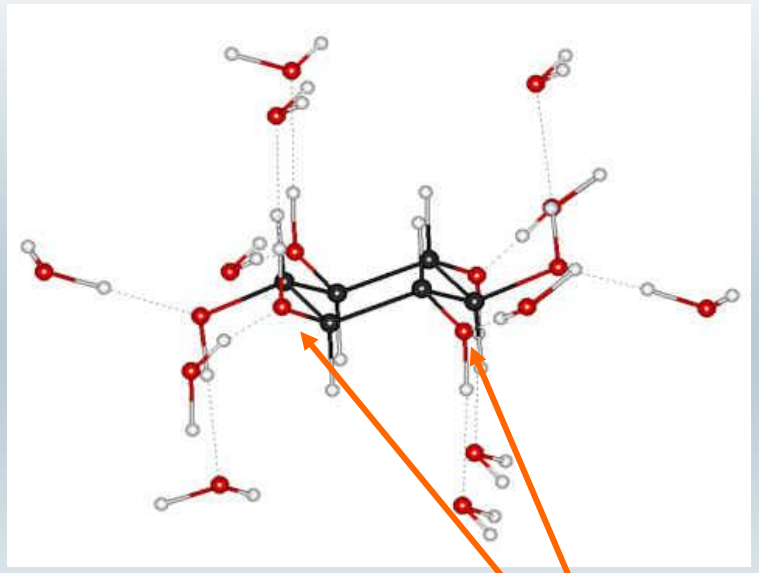
Terme de Pitzer (D-H)

basé sur la théorie de Debye-Hückel

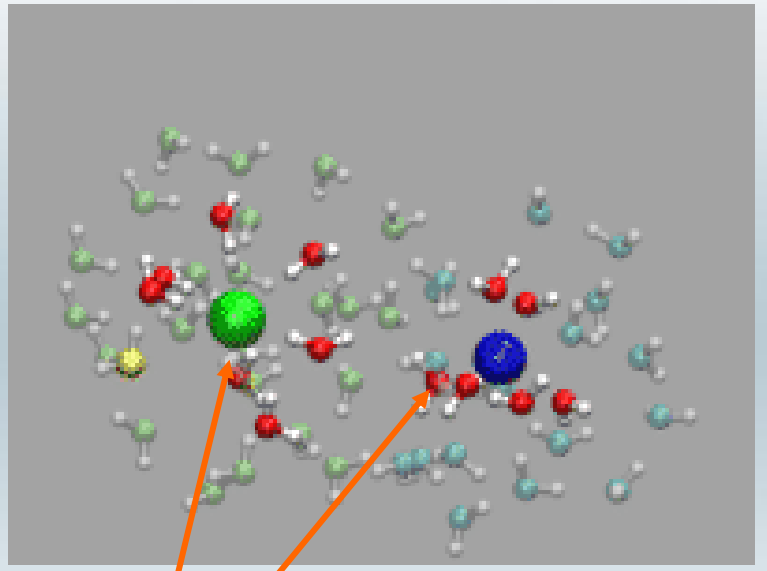
Interactions électrostatiques

Modèle de solutions électrolytiques (2)

Hydratation d'une molécule neutre (glucose)



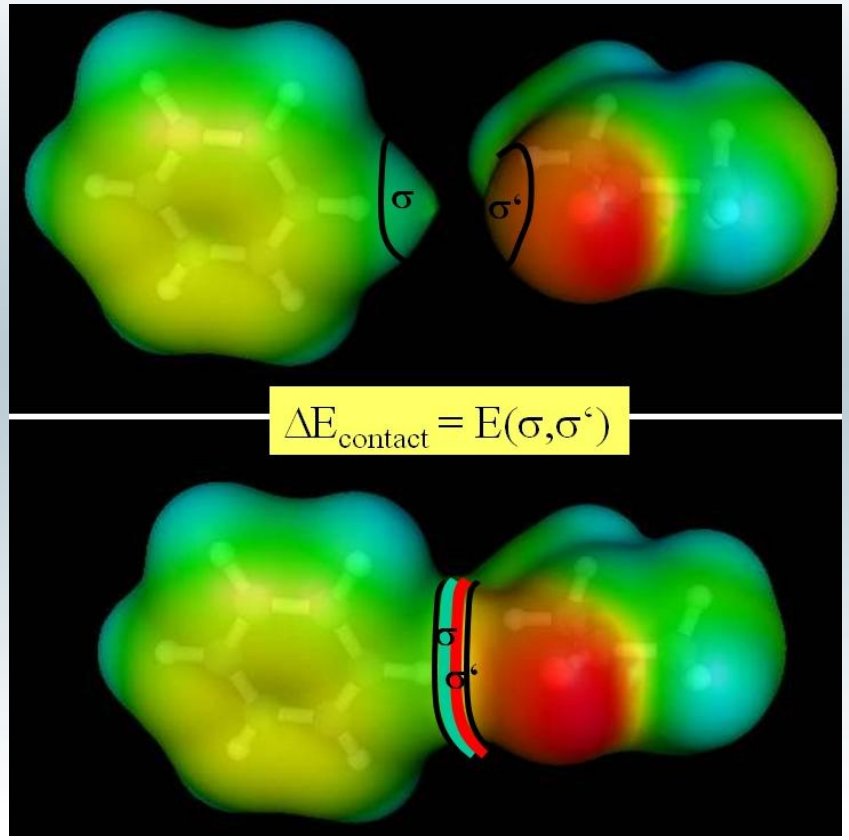
Hydratation des ions (Na^+ et Cl^-)

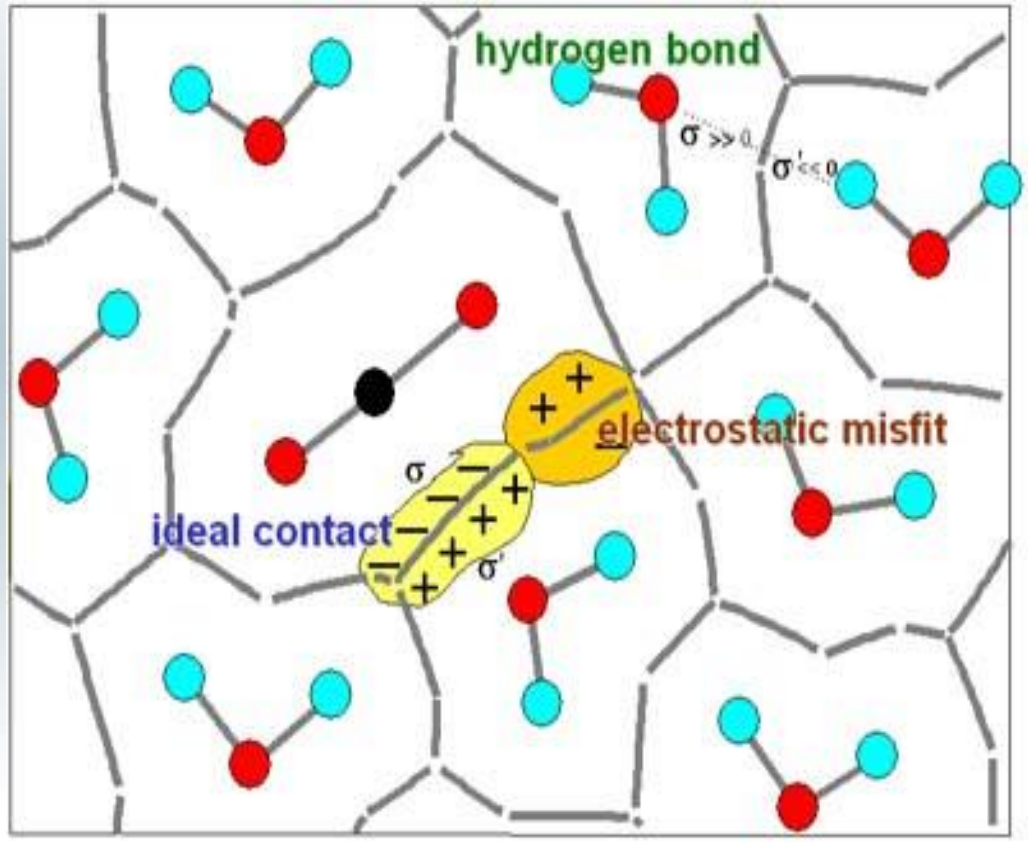


nombre d'hydratation (n)

Modèle COSMO-RS (1)

- COSMO-RS = Conductor-like Screening Model for Real Solvents
- 3 types d'interactions énergétiques (E_{misfit} ; E_{HB} et E_{vdW})

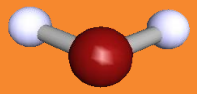




Modèle COSMO-RS (2)

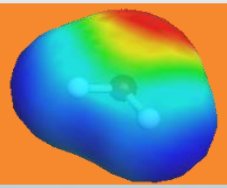
Chimie quantique

Structure moléculaire



Calcul de mécanique quantique **COSMO (COnductor-like Screening MOdel)**

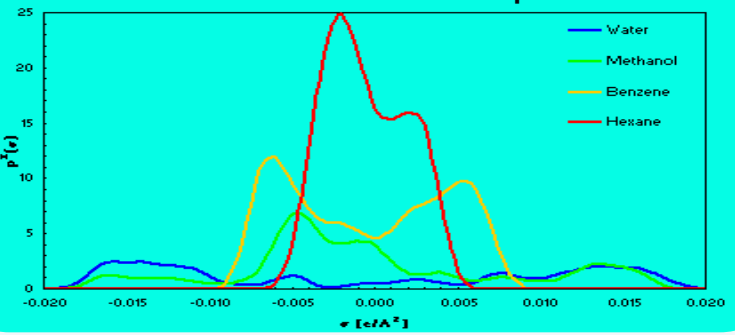
Calcul de la distribution des charges sur une molécule individuelle



Base de données contenant les fichiers **« COSMO »**

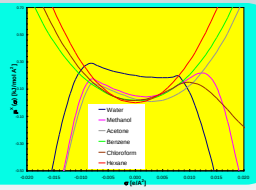
Calculs thermodynamiques

« σ-Profile » des composés



Calculs rapides de thermodynamique statistique

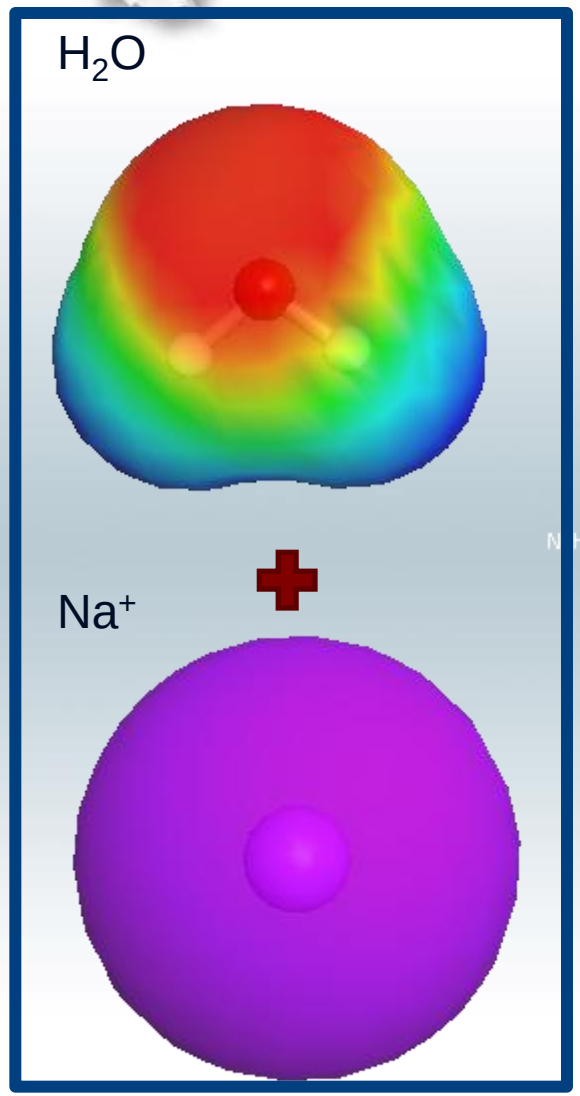
«σ-Potentiel» du mélange

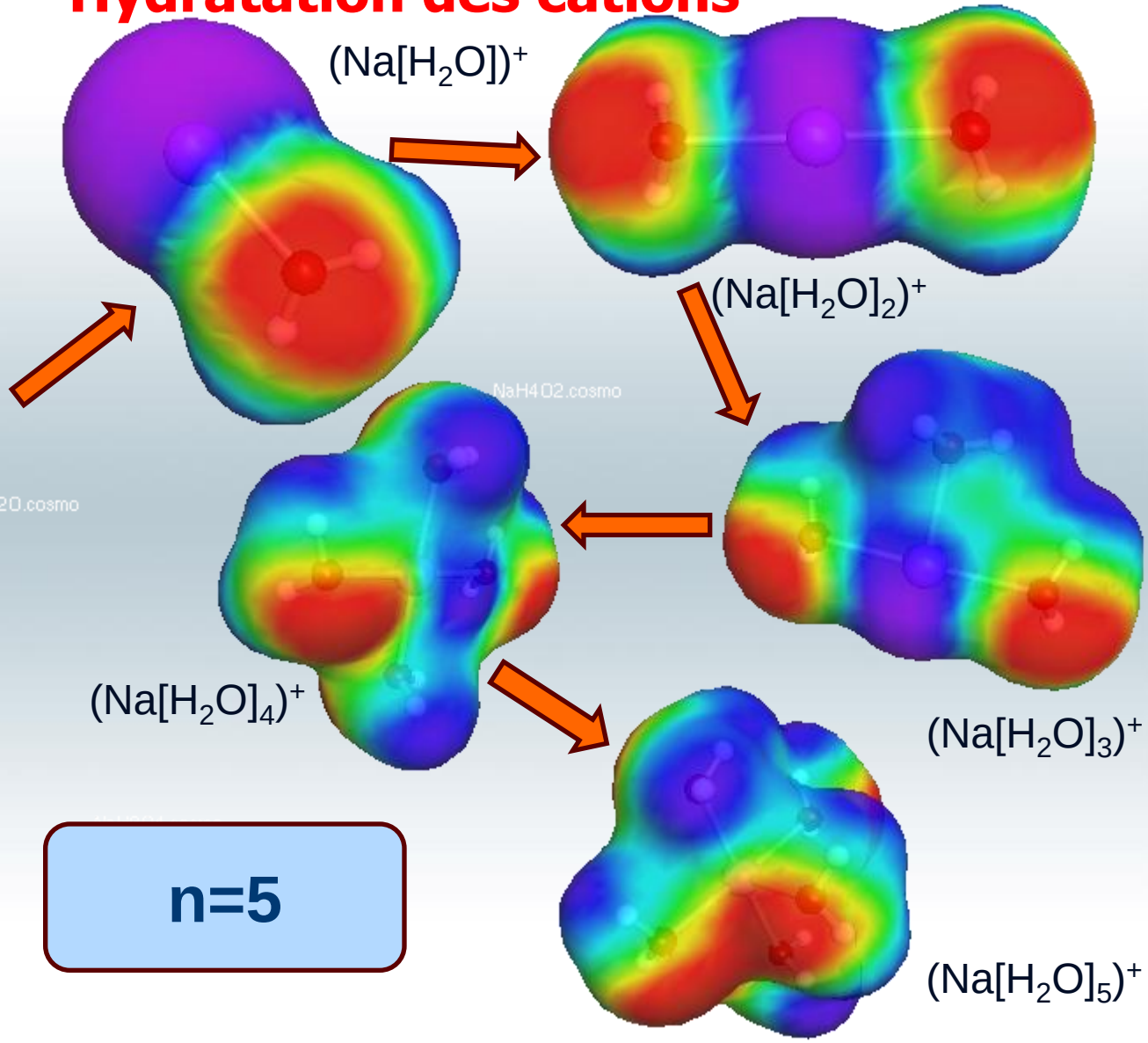


<u>Résultats</u>: Propriétés d'équilibre du mélange (potentiels chimiques des composés, coefficients d'activités, enthalpies d'excès, enthalpies libres d'excès, pressions de vapeur, diagrammes de phase, …)

Extension du modèle COSMO-RS (1)

Hydratation des cations



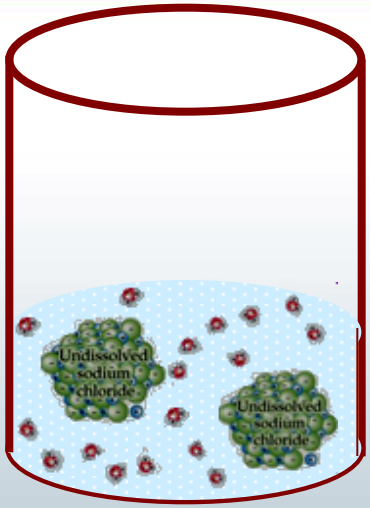


Extension du modèle COSMO-RS (2)

Espèces « apparentes »

Soluté

Eau



Espèces « vraies »

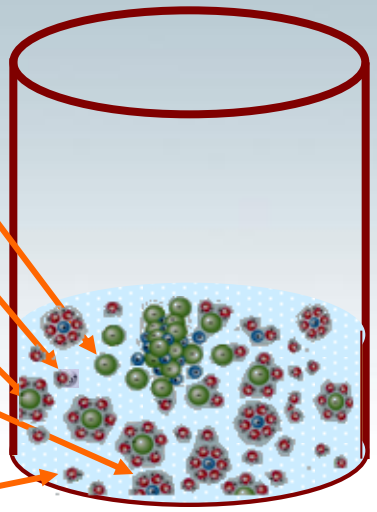
Cl⁻ libre

Na⁺ libre

Cl⁻ hydraté

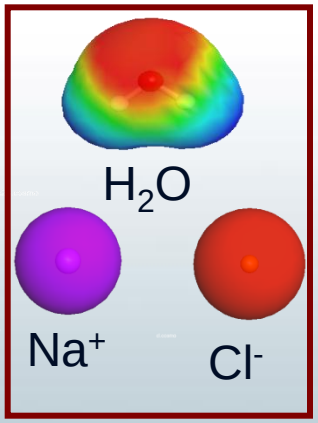
Na⁺ hydraté

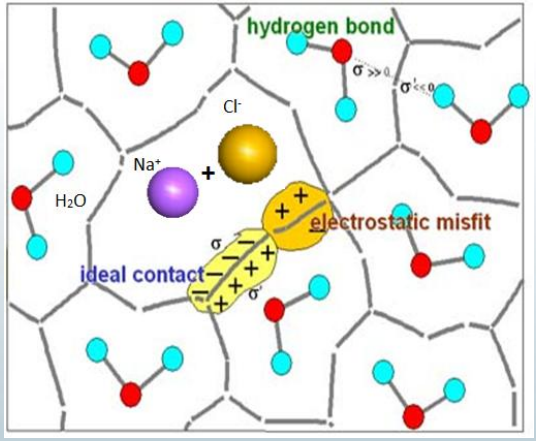
Eau libre



Interactions de courte portée (SR)

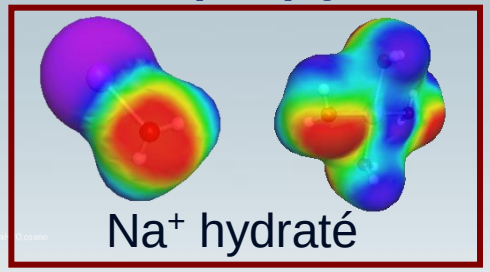
Utilisation de la méthode COSMO-RS





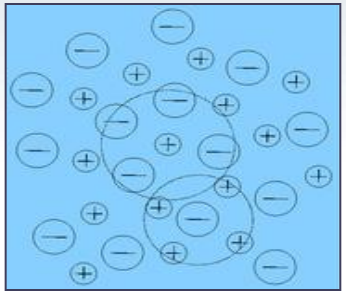
Contribution chimique (hydratation)

Na⁺



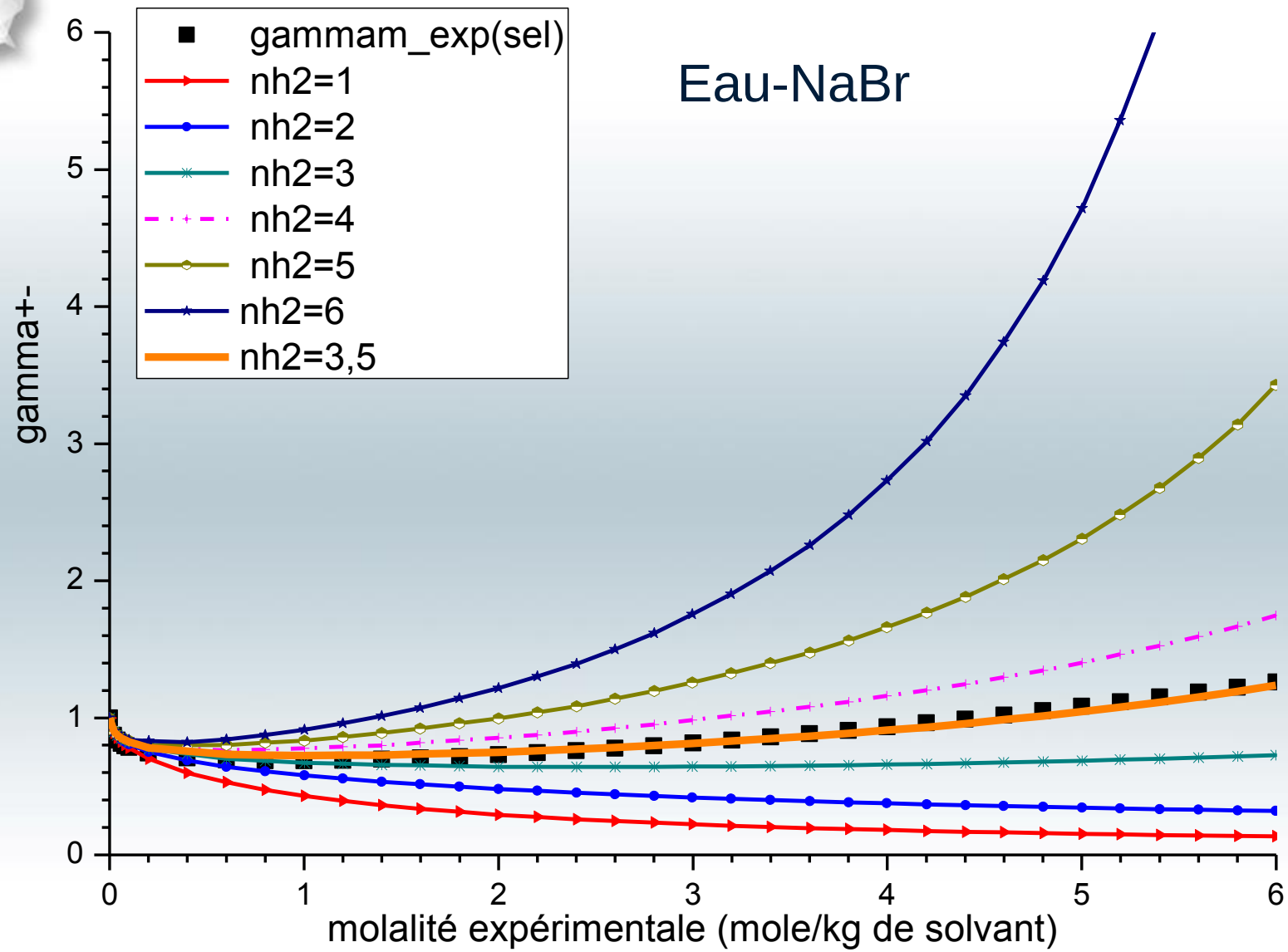
Na⁺ hydraté

Interactions de longue portée (LR)



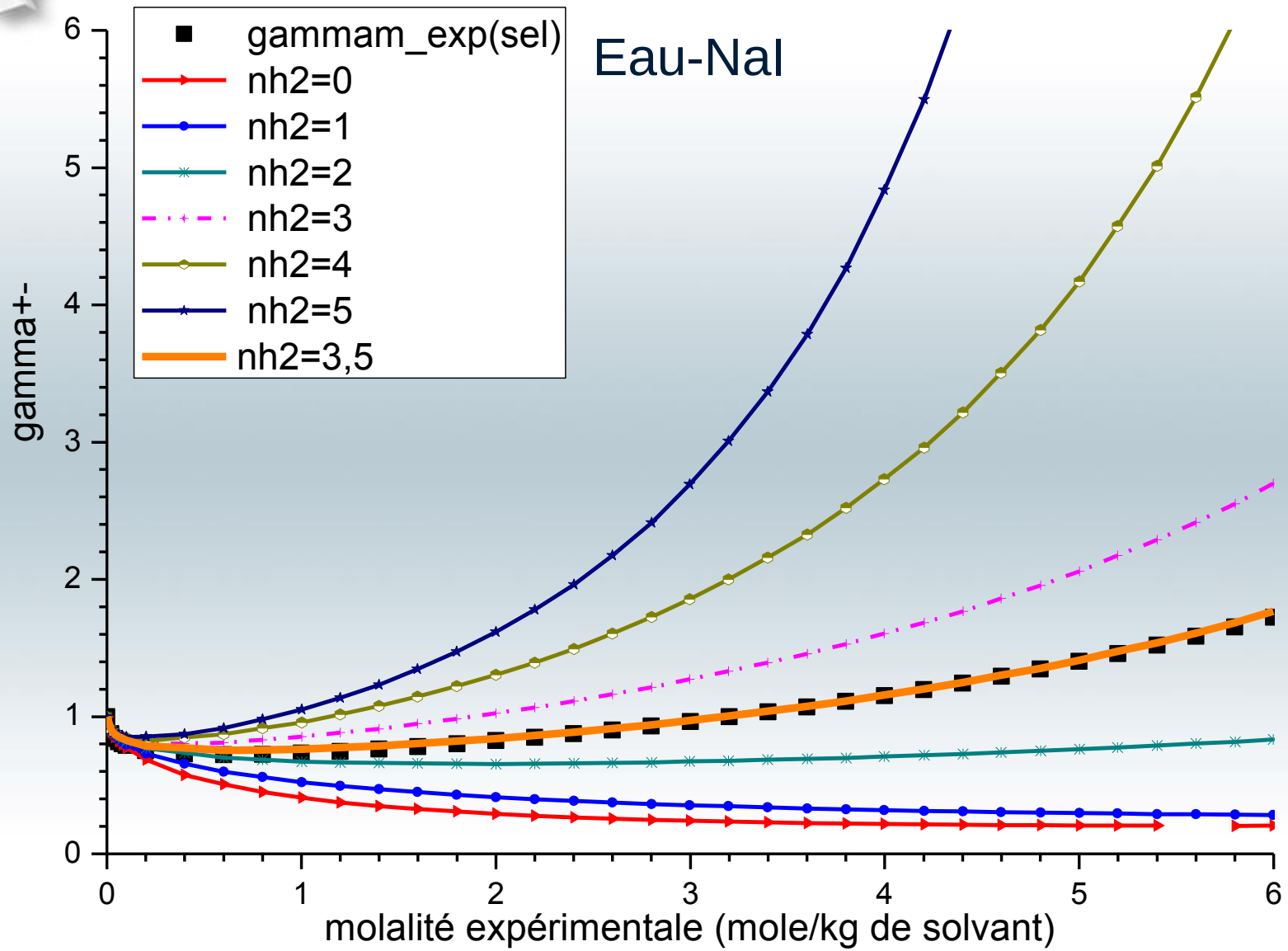
Théorie de Debye Hückel (terme PDH)

Extension du modèle COSMO-RS (3)

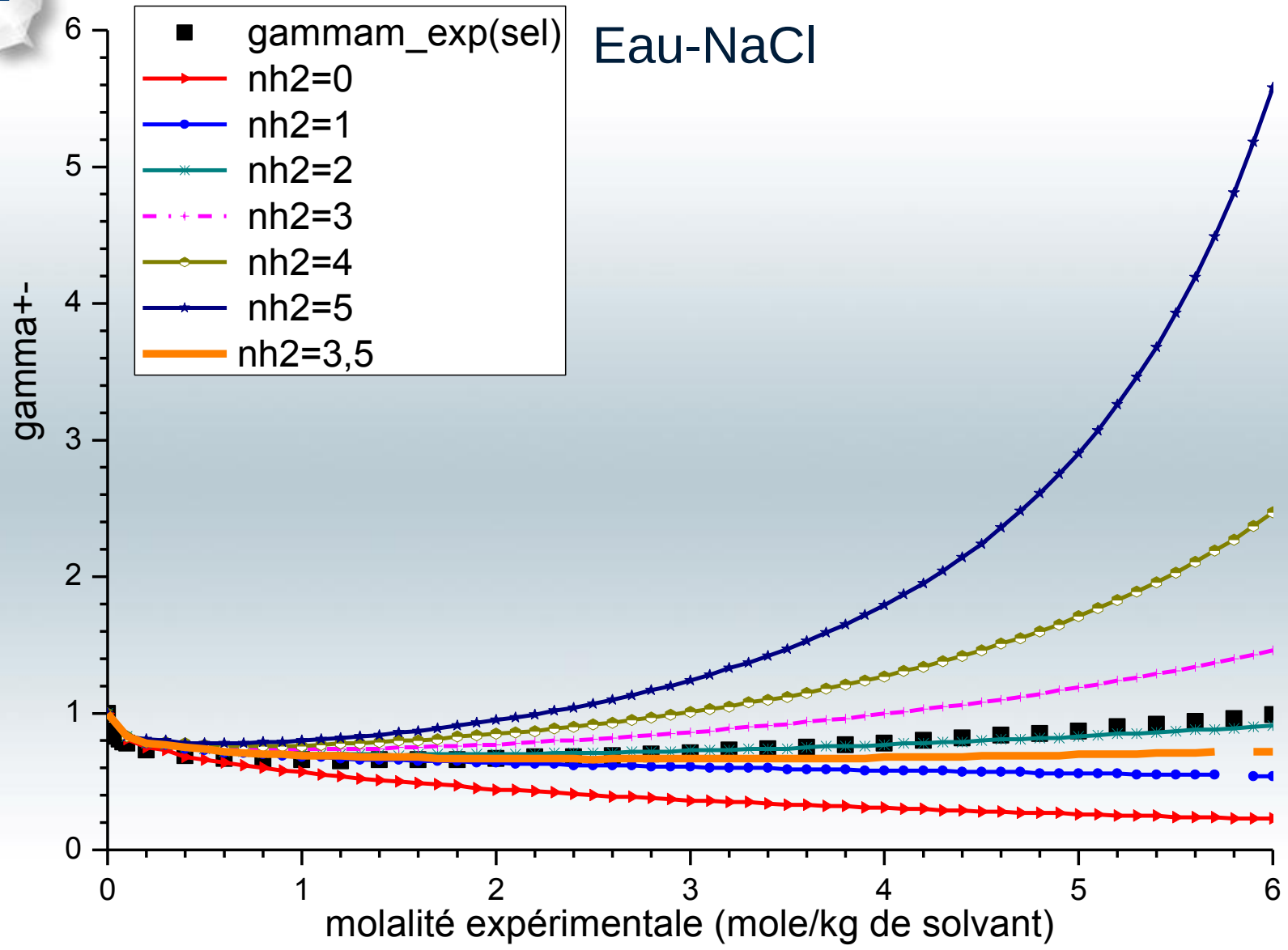


Calcul du coefficient d'activité des sels

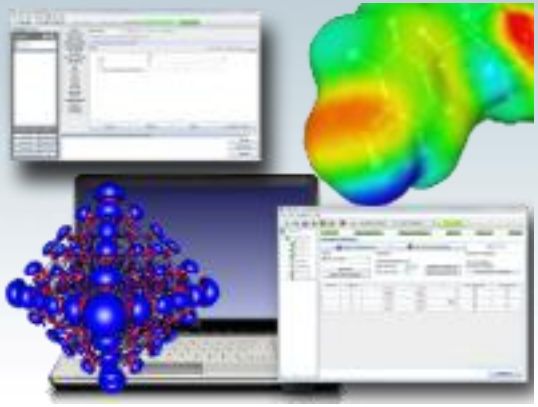
Résultats obtenus avec le modèle COSMOPDHS (2)



Calcul du coefficient d'activité des sels



III- Propriétés de formation



1. Etats de référence

2. Modélisation de l'enthalpie de formation

3. Modélisation de l'enthalpie libre de formation

4. Modélisation du pK_a

Etats de référence (1)

Propriétés de formation à DI dans l'eau

$$\Delta G_f^{298,15K}(i, gaz)$$ ← **DIPPR** (base de données thermos)

disponible dans Simulis Thermodynamics

$$\Delta G_f^{298,15K}(i, DI) = \Delta G_f^{298,15K}(i, g) + \Delta G_{solvatation}^{298,15K}(i)$$

$$\Delta G_r^{gaz}$$

Dans l'état gaz : reactants $\rightleftarrows$ produits

$\Delta G_{solv}^{react} \downarrow$ $\downarrow \Delta G_{solv}^{prod}$

Dans l'eau: reactants $\rightleftarrows$ produits

$$\Delta G_r^{eau}$$

$$\Delta G_r^{eau} = \Delta G_r^{gaz} + \Delta G_{solv}^{prod} - \Delta G_{solv}^{react}$$

Etats de référence (2)

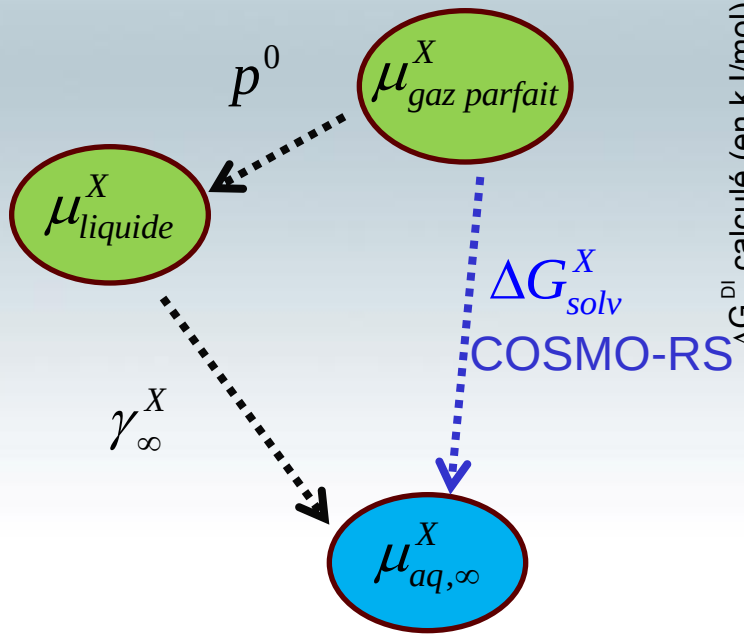
Propriétés de formation à DI dans l'eau

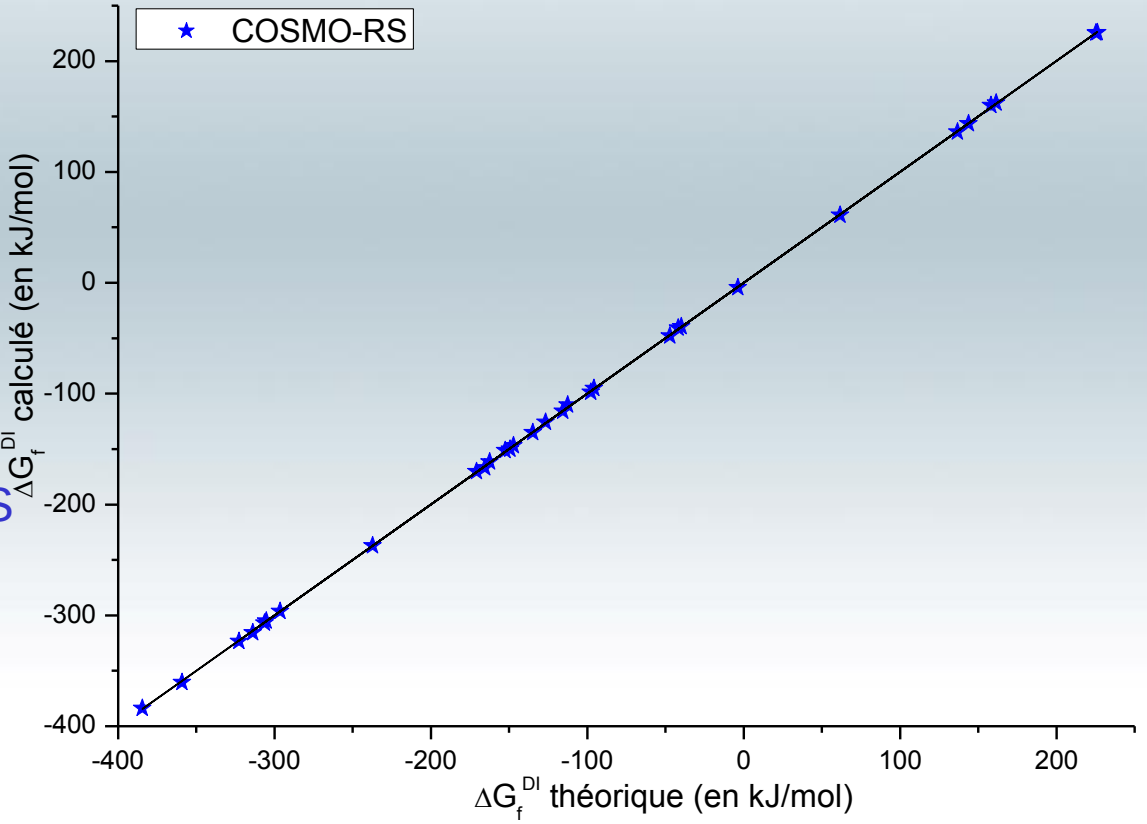
$$\Delta G_f^{298,15K}(i,gaz)$$ ← **DIPPR** (base de données thermos)

disponible dans Simulis Thermodynamics

$$\Delta G_f^{298,15K}(i,DI) = \Delta G_f^{298,15K}(i,g) + \Delta G_{solvatation}^{298,15K}(i)$$

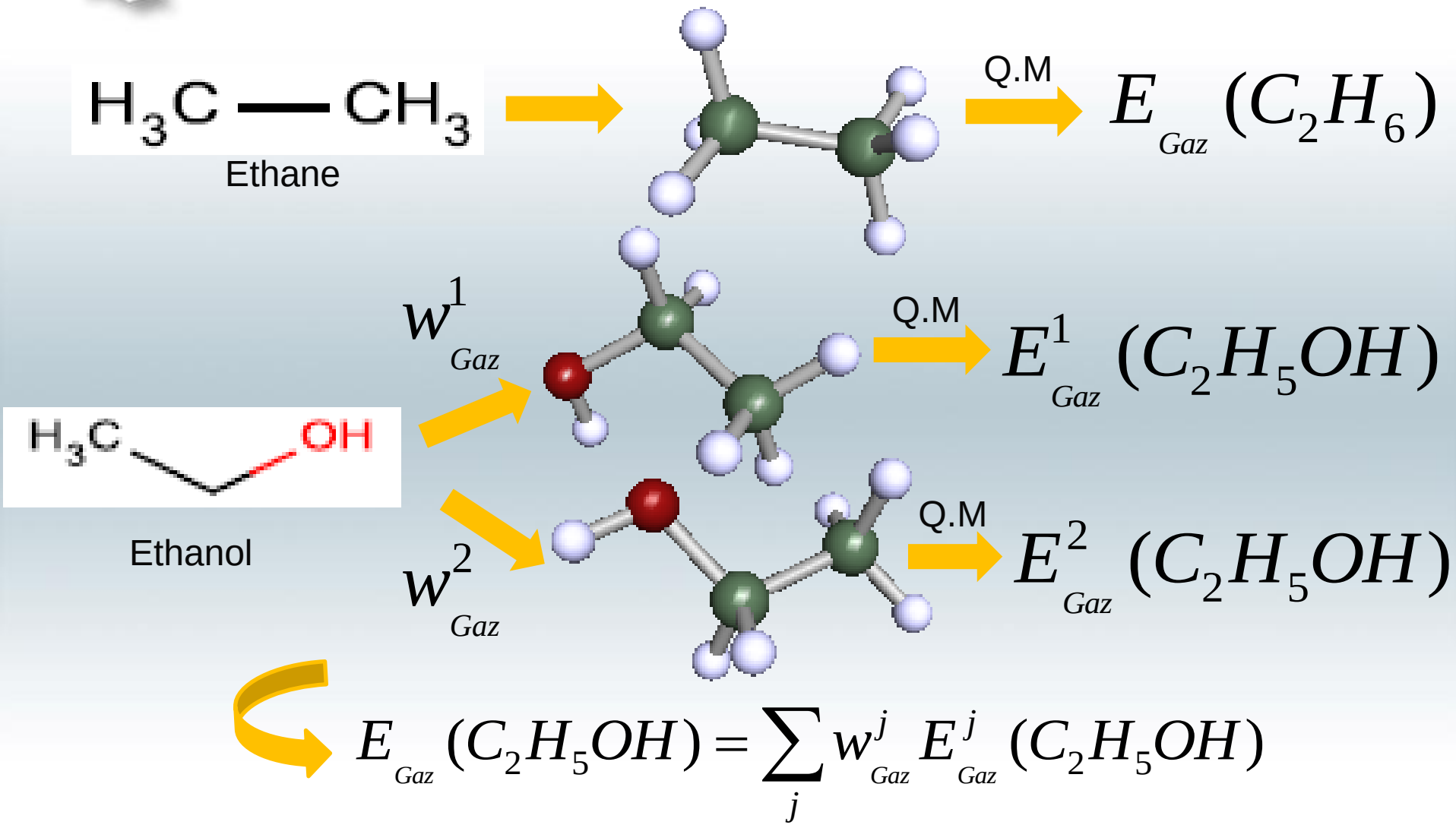
- Méthodologie utilisée





Enthalpie de formation (1)

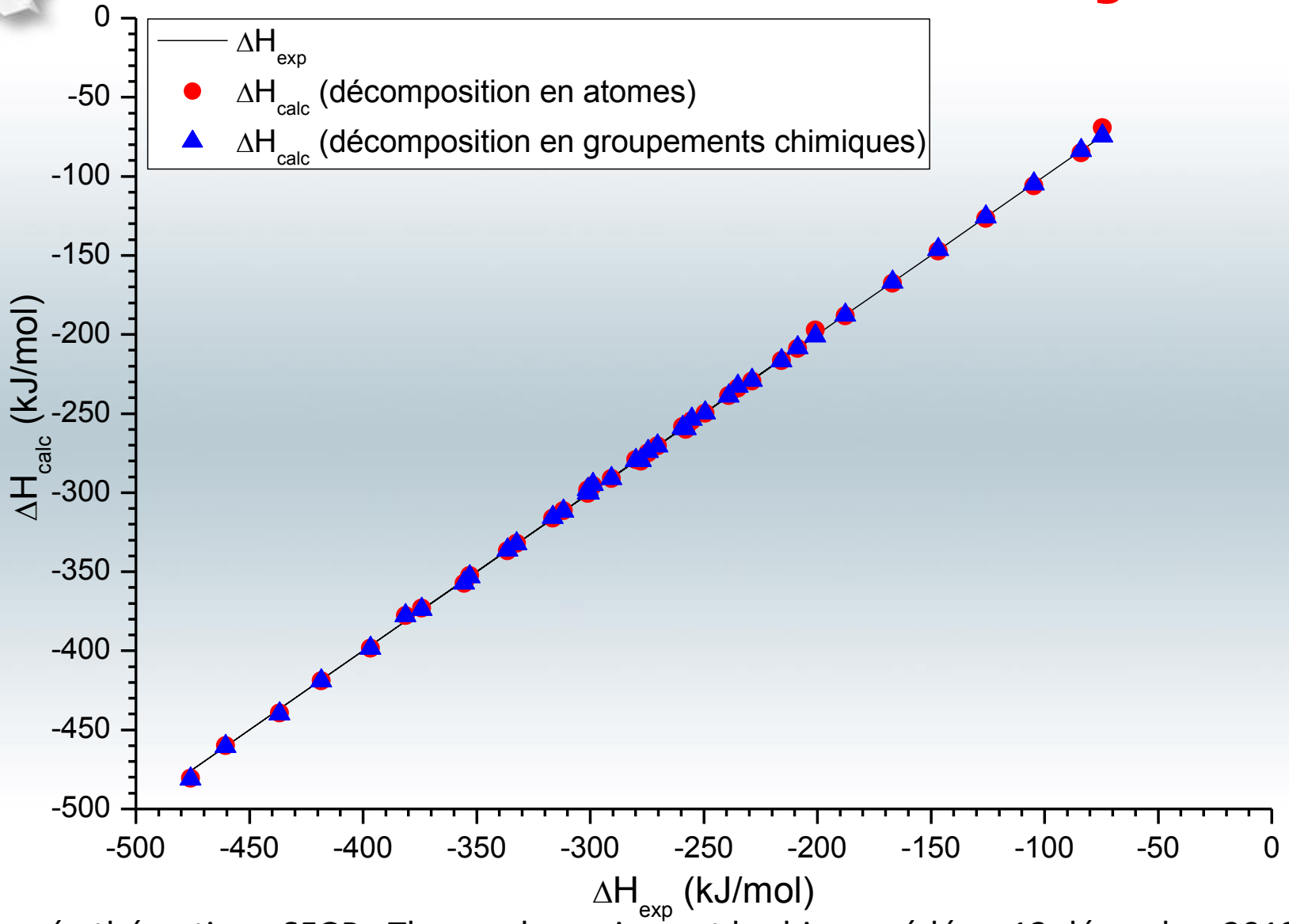
Méthodologie utilisée



$$E_{Gaz}(C_2H_5OH) = \sum_j w^j_{Gaz}\, E^j_{Gaz}(C_2H_5OH)$$

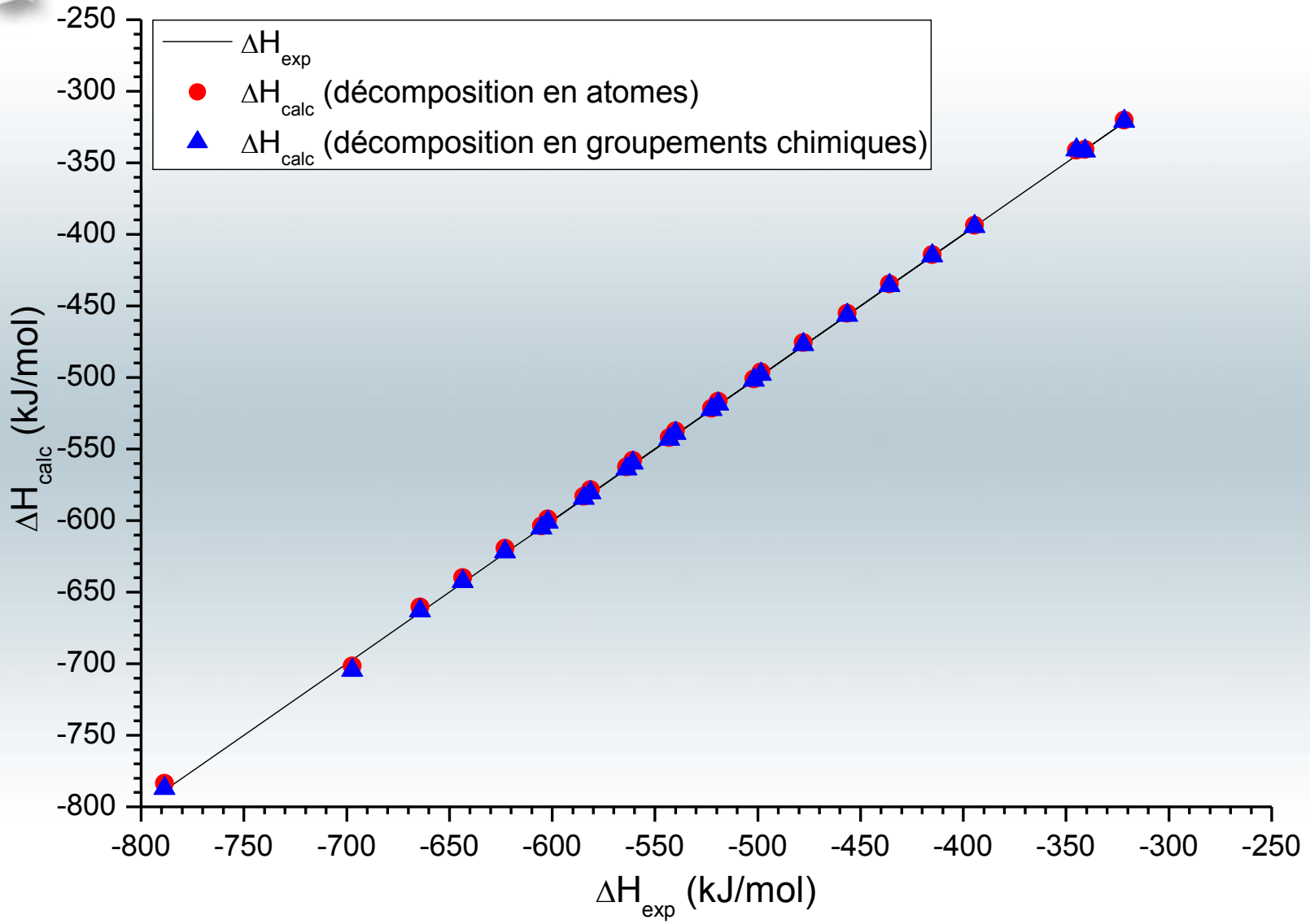
Enthalpie de formation (2)

Sur des molécules utilisées dans la régression



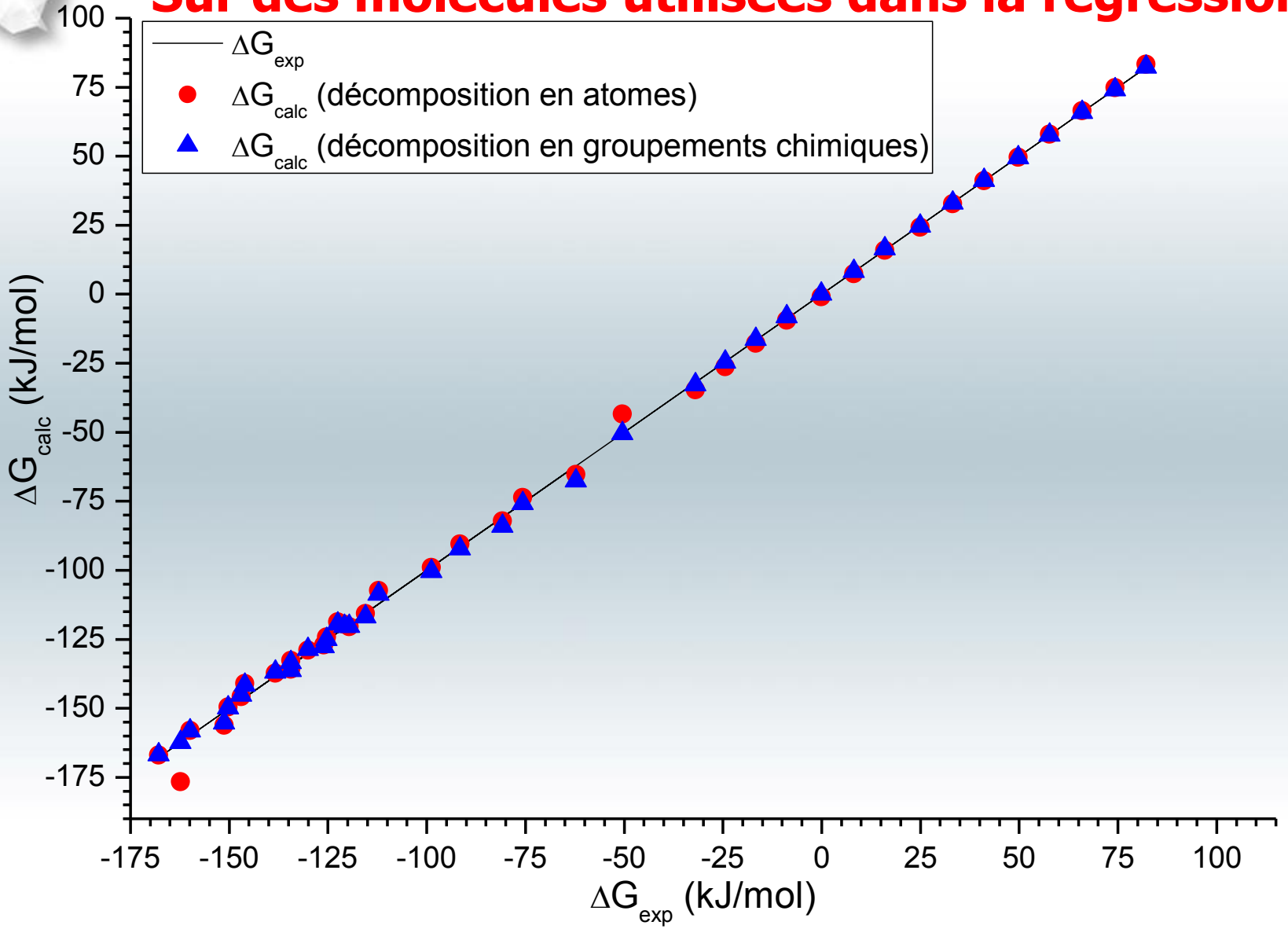
Enthalpie de formation (3)

Résultats en 100 % prédiction



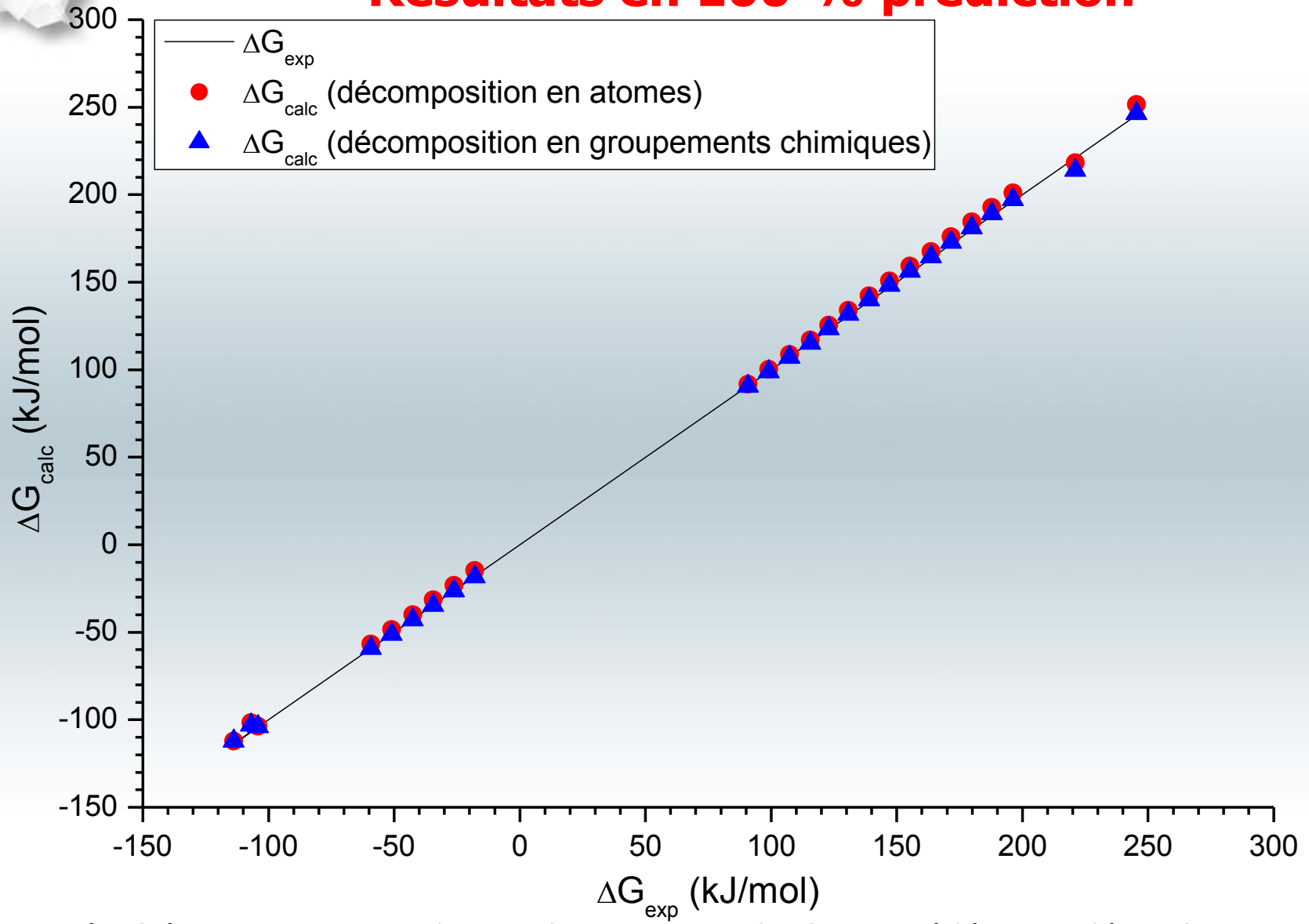
Enthalpie libre de formation (1)

Sur des molécules utilisées dans la régression



Enthalpie libre de formation (2)

Résultats en 100 % prédiction

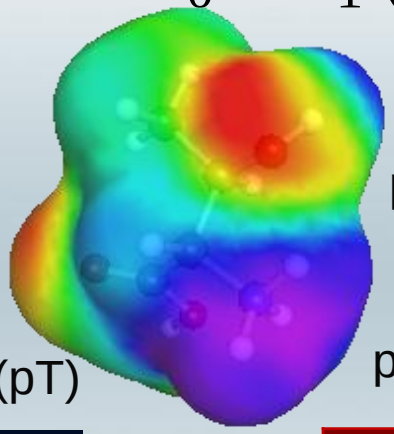


Modélisation du pK_a (1)

COSMO-RS = Conductor-like Screening Model for Real Solvents

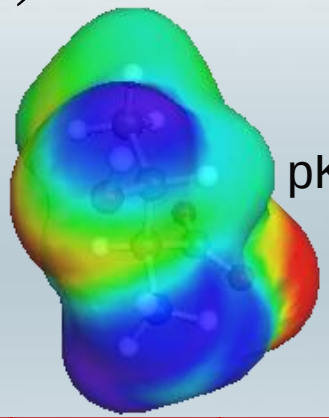
➡ pK_a estimated from the linear free energy relationship (LFER) :

$$pK_a^{calc} = c_0 + c_1(\Delta G_{diss}) = c_0 + c_1\left(\Delta G^{j}_{neutral} - \Delta G^{j}_{ion}\right)$$



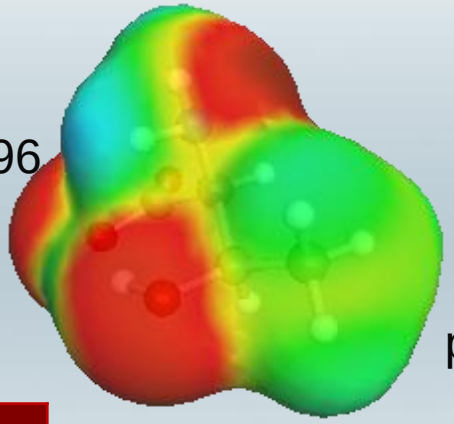
pT_2

pK_{a1}=2.36 ➡



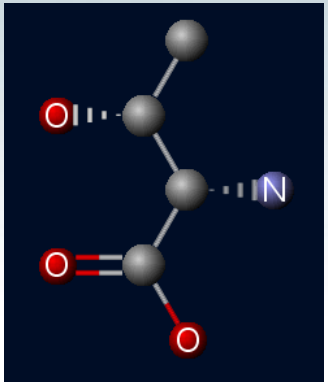
pT_3

pK_{a2}=8.96 ➡



pT_1

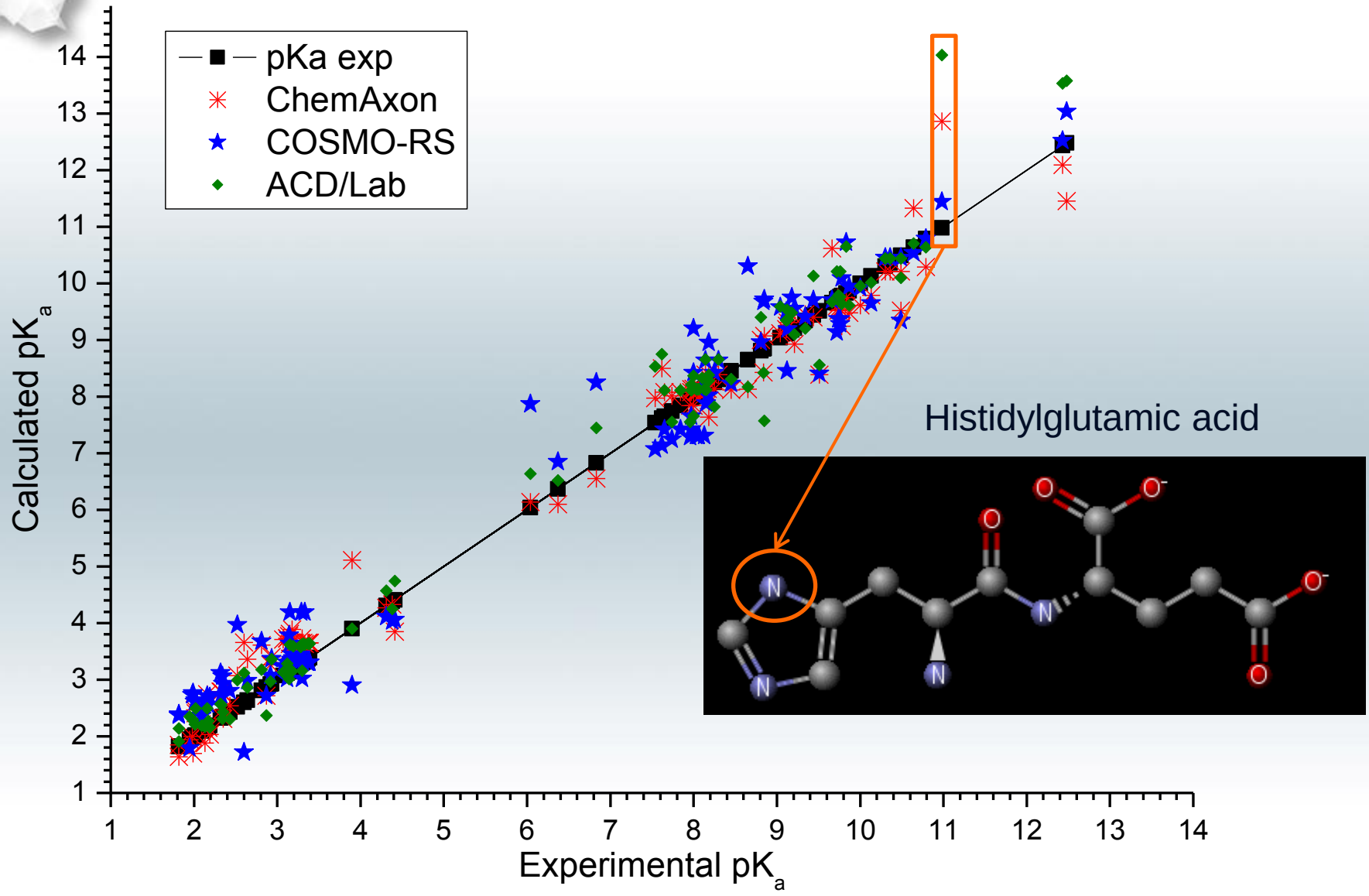
Threonine (pT)



➡

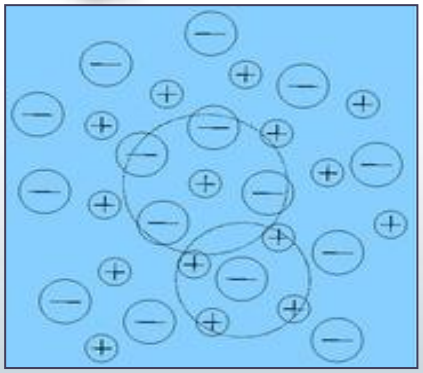
Method	pK_{a1}	pK_{a2}
ChemAxon	2.21	9.00
ACD/Labs	2.19	9.40
COSMO-RS	2.36	8.96
Exp.	**2.09**	**8.81**

Modélisation du pK_a (2)

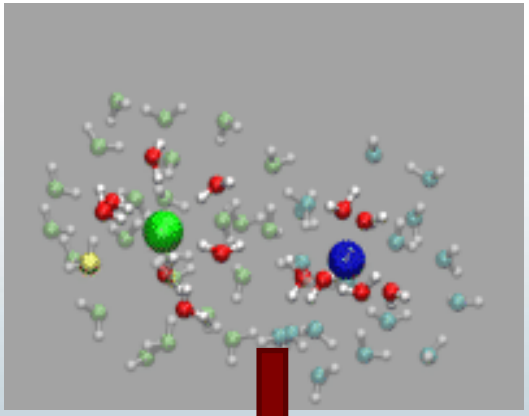


Conclusion et perspectives

Aspect chimique



Interactions de longue portée (LR)



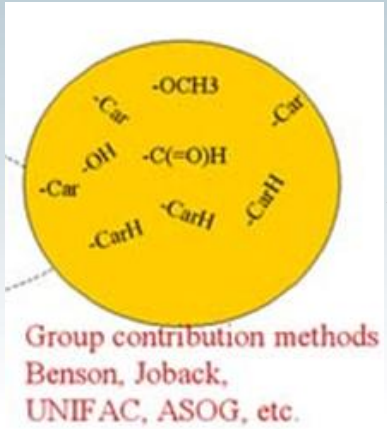
$\Delta G_f^{298,15K}$

$\Delta H_f^{298,15K}$

Equilibres chimiques

- dissociation
- Complexation
- Oxydo-réduction
- Etc.

Représentation et prédiction des propriétés d'équilibre des milieux biologiques



Interactions de courte portée (SR)

!

Données manquantes difficiles à mesurer

Simulation moléculaire (méthode COSMO-RS)