



Rédigé le 31 octobre 2023



3 minutes de lecture



Actualités

Recherche fondamentale

Thermodynamique / Modélisation moléculaire

Les électrolytes interviennent dans de nombreux processus industriels. Leurs propriétés thermodynamiques sont étudiées par les experts d'IFPEN dans le cadre de projets collaboratifs et d'une chaire dédiée à IFP-School. Pour intensifier les échanges scientifiques, Fufang Yang, jeune chercheur employé par le DTU, est venu compléter les équipes d'IFPEN pour approfondir plusieurs questions fondamentales concernant la thermodynamique des

électrolytes.

Dans le cadre du projet européen **ElectroThermo**¹, porté par l'Université Technique du Danemark (DTU), le département de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire d'IFPEN a accueilli **Fufang Yang**, un visiteur post-doctorant du DTU par ailleurs récemment nommé jeune éditeur du [Journal of Chemical & Engineering Data](#). La thématique de projet s'articulait pleinement avec les activités des équipes d'IFPEN qui travaillent sur **la thermodynamique des électrolytes** et alimentait également [la chaire IFP-School EleTher](#), ainsi que [le JIP du même nom](#), dont IFPEN est le promoteur.

Un séjour post-doctoral dédié à l'étude de mélanges complexes

Durant son séjour, le jeune chercheur a étudié, à l'aide d'**une équation d'état théorique**, les **activités des espèces** ainsi que **leurs volatilités** pour **des mélanges contenant des sels dans un solvant mixte (eau + alcool)**. Ce travail, relativement fondamental, visait à mieux décrire d'une part **les volatilités des solvants dans des mélanges issus de la biomasse**, et d'autre part **les activités des espèces ioniques**, ce qui est important pour différents cas d'usage : **choix de solvant pour l'extraction de métaux**, étude de la **corrosion** par ces espèces ou encore fonctionnement de **batteries**.

Etude de la cohérence des données

Comme d'usage pour ce type d'étude, la méthode a reposé sur la confrontation entre des données expérimentales et des modèles. La première étape du travail consistait donc à **récolter les données et à évaluer leur qualité (cohérences interne et externe)** avec, comme point de départ, une étude menée dans le cadre du JIP ELeTher [1]. Pour un système chimique donné, examiner **la cohérence interne** consiste à **comparer toutes les données disponibles concernant les propriétés (activité des ions, des solvants et propriétés caloriques)** ainsi que **leurs relations et le respect des lois qu'impose la thermodynamique** en la matière. **La cohérence externe** implique quant à elle de **chercher des tendances** dans la grande quantité de points collectés afin d'en extraire **une signification au niveau des phénomènes moléculaires**. La réalisation de cette étape pour les solvants mixtes eau + alcool, avec des sels simples, a donné lieu à deux publications [2,3]. La première rapporte l'utilisation d'une approche purement thermodynamique (voir la figure 1), la deuxième l'emploi d'un réseau de neurones.

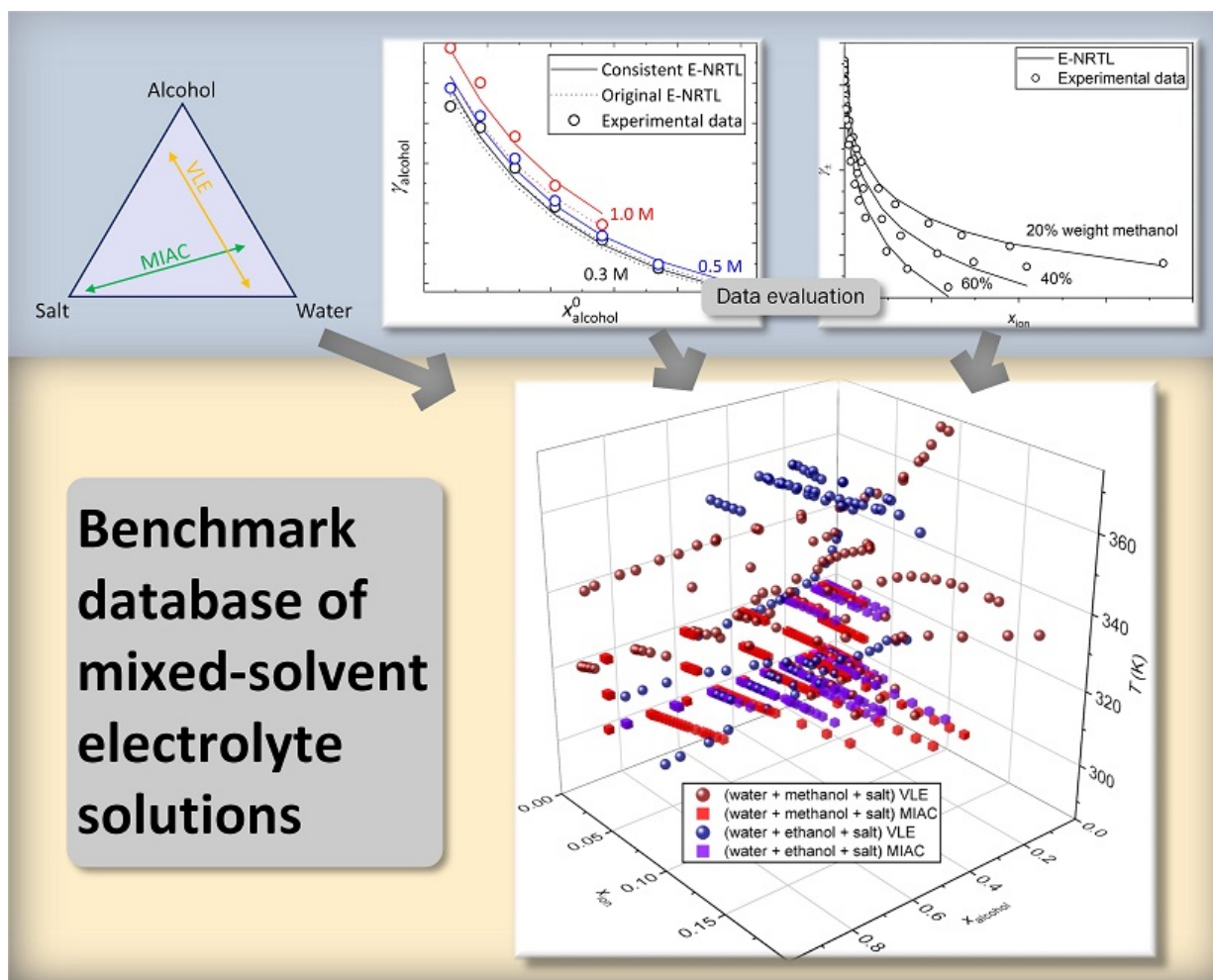


Figure 1 : Création d'une base de données de référence

Le modèle prédictif rend-il bien compte des données ?

Dans un second temps, le **modèle ePPC-SAFT²** a été utilisé et paramétré dans le but de décrire au plus près les données. Cette seconde étape, qui s'inscrivait dans la continuité d'une thèse réalisée à IFPEN³, a mis en lumière l'intérêt de décrire explicitement **les interactions de solvation et de formation de paires d'ions** par un **équilibre pseudo-chimique**. Ces résultats, déjà publiés pour ce qui concerne **les solutions aqueuses** [4,5], et en cours de publication pour **les solvants mixtes** [6], seront par la suite exploités dans le cadre d'un nouveau travail doctoral, afin de mieux comprendre **l'impact des différentes interactions intermoléculaires sur les volatilités des solvants** (voir par exemple la figure 2 qui montre comment chaque contribution énergétique influence sur le coefficient d'activité des ions).

A terme, ce travail permettra d'éclairer les besoins industriels portés dans le JIP EleTher et de construire **un modèle prédictif plus efficace**, dans la mesure où il nécessiterait moins de données expérimentales en entrée.

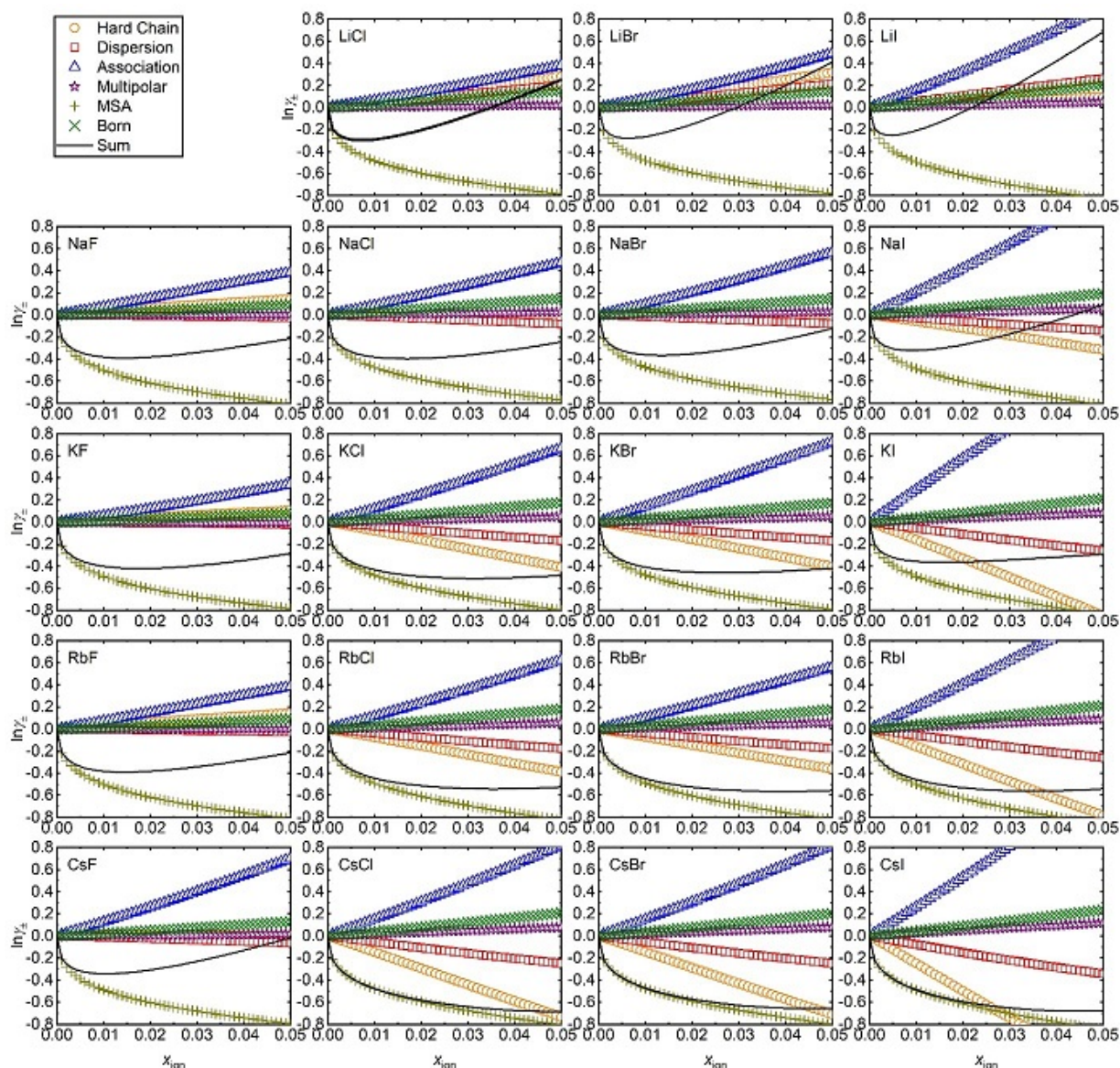


Figure 2 : Impact de chaque contribution énergétique sur le coefficient d'activité, pour différents sels en phase aqueuse

¹ Nouveau paradigme en thermodynamique électrolytique, projet ERC advanced grant

² Electrolyte Polar Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory

³Thèse de S. Roa Pinto « Modèle thermodynamique prédictif pour les systèmes complexes électrolytiques »

Références :

[1] S. Vaque Aura, J.-S. Roa Pinto, N. Ferrando, J.-C. de Hemptinne, A. ten Kate, S. Kuitunen, N. Diamantonis, T. Gerlach, M. Heilig, G. Becker, M. Brehelin, **Data Analysis for Electrolyte Systems : A Method Illustrated on Alkali Halides in Water**, J. Chem. Eng. Data 66 (2021) 2976–2990.

>> DOI: <https://ifp.hal.science/hal-03298689>

[2] F. Yang, T.D. Ngo, G.M. Kontogeorgis, J.-C. de Hemptinne, **A Benchmark Database for Mixed-**

Solvent Electrolyte Solutions: Consistency Analysis Using E-NRTL, Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 15576–15593.

>> DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00059>

[3] F. Yang, J. Qu, G.M. Kontogeorgis, J.-C. de Hemptinne, **Reference Density Database for 20 Aqueous Alkali Halide Solutions**, J PHYS CHEM REF DATA 51 (2022) 43104.

>> DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0124173>

[4] F. Yang, T.D. Ngo, J.S. Roa Pinto, **G.M. Kontogeorgis, J.-C. de Hemptinne, Systematic evaluation of parameterization approaches for the ePPC-SAFT model for aqueous alkali halide solutions**, Fluid Phase Equilib. 570 (2023) 113778. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113778>

[5] F. Yang, G.M. Kontogeorgis, J.-C. de Hemptinne, **Systematic evaluation of parameterization approaches for the ePPC-SAFT model for aqueous alkali halide solutions**. II. Alkali bromides, iodides, fluorides, and lithium halides, Fluid Phase Equilib. 573 (2023) 113853.

>> DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113853>

[6] F. Yang, G. Kontogeorgis, de Hemptinne, Jean Charles, **Composition-dependence of relative static permittivity in ePPC-SAFT for mixed-solvent alkali halides**, Fluid Phase Equilib.

>> DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2024.114103>

Contact scientifique: **Jean-Charles de Hemptinne**

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

[Nouveau JIP EleTher de modélisation thermodynamique](#)

[La thermodynamique des électrolytes à IFPEN](#)

[Nouvelle chaire dédiée à la thermodynamique des électrolytes](#)

La thermodynamique des électrolytes bénéficie de la dynamique de recherche européenne

31 octobre 2023

Lien vers la page web :