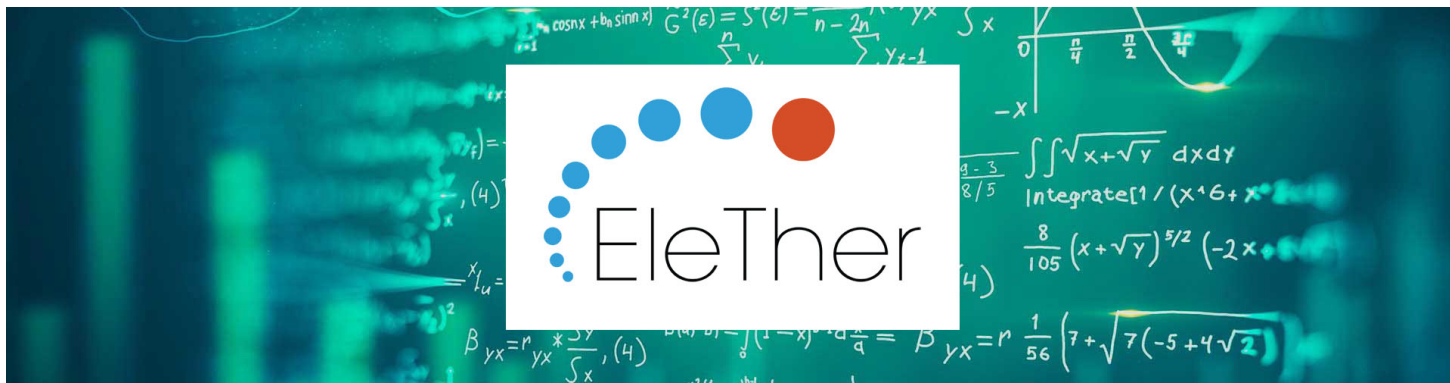




Rédigé le 28 juillet 2026



2 minutes de lecture



Actualités

Recherche fondamentale

Sciences physiques

Thermodynamique / Modélisation moléculaire



De nombreuses applications dans l'industrie des procédés impliquent des

fluides contenant des espèces électrolytiques. Les enquêtes menées par le groupe de travail thermodynamique de la fédération européenne EFCE (European Federation of Chemical Engineering) ont montré la nécessité de favoriser les développements dans le domaine de la thermodynamique des électrolytes ([1],[2],[3]), et ont mis en évidence l'importance de cette question pour l'industrie : si les modèles thermodynamiques applicables aux molécules neutres sont aujourd'hui bien établis, de nombreuses questions restent en suspens concernant la présence d'ions dans un mélange fluide.

À titre d'illustration des questions qui restent en suspens concernant **la présence d'ions dans un mélange fluide**, on peut citer les points suivants :

- Il n'existe pas de consensus au sein de la communauté scientifique quant au meilleur modèle à utiliser pour combiner les interactions à longue et à courte portée,

- Les modèles industriels utilisés à ce jour comportent souvent un très grand nombre de paramètres,
- Plusieurs phases peuvent coexister (plusieurs phases liquides en plus de la phase vapeur, ainsi que plusieurs phases solides), ce qui implique une analyse rigoureuse de la stabilité des phases,
- Dans les solvants mixtes ou non aqueux, la spéciation (espèces chimiques) peut différer considérablement de celle observée dans l'eau pure,
- Compte tenu de la complexité des systèmes industriels, les données disponibles sont souvent insuffisantes, ce qui peut nécessiter le recours à des méthodes d'extrapolation.

C'est la raison pour laquelle **le projet collaboratif (JIP) ELETHER a été lancé**.

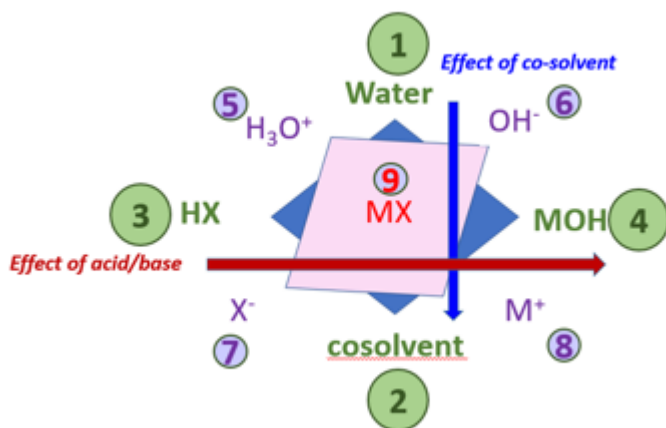
Portée et objectifs du projet JIP

Le projet **JIP EleTher** vise à créer une communauté industrielle destinée à favoriser la collaboration entre le monde académique, les éditeurs de logiciels et les utilisateurs industriels.

Ce projet poursuit plusieurs objectifs :

1. Identifier les défis majeurs rencontrés par les applications industrielles dans le domaine de la thermodynamique des électrolytes

Cette identification a été réalisée grâce à l'étude de cas spécifiques fondés sur le système quaternaire suivant :



Le sel MX résulte de la combinaison d'un acide (HX) et d'une base (MOH), qui forment tous deux des ions lorsqu'ils sont dissous dans un milieu à constante diélectrique (permittivité) élevée, tel que l'eau. L'ajout d'un cosolvant entraîne une diminution de la permittivité du milieu et modifie la force relative de l'acide et de la base. Si le cosolvant ne réagit pas, le système quaternaire devient alors, en réalité, un système à neuf composants. Toute modification de la concentration de l'acide ou de la base influe sur

le pH du système, tandis que la variation de la concentration du solvant non aqueux affecte la permittivité et, par conséquent, la force ionique.

2. Favoriser la collaboration entre l'industrie, les éditeurs de logiciels et le monde académique pour relever ces défis

Le choix des modèles thermodynamiques est souvent dicté par leur disponibilité dans les logiciels de simulation de procédés. C'est pourquoi, pour cette deuxième édition, les résultats du projet collaboratif (JIP) ont été fortement influencés par les échanges avec les trois éditeurs de logiciels participants : AspenTech, Fives-ProSim et Hafnium Labs.

Par ailleurs, les liens avec le milieu académique ont été renforcés grâce à des publications, ainsi qu'à la participation à des conférences, des séminaires et des webinaires.

3. Proposer des bonnes pratiques

Pour disposer d'un modèle opérationnel, il convient de suivre les étapes suivantes :

- Recherche et validation des données ([4],[5]),
- Extrapolation des données aux conditions du procédé en s'appuyant sur des fondements physiques solides,
- Paramétrage du modèle empirique à l'aide de données pertinentes [5].

Quelques retours sur EleTher2

La deuxième édition d'EleTher est désormais terminée et les partenaires ont fait part de leurs impressions.

Voici les principaux commentaires des utilisateurs de modèles :



- L'un des aspects clés du projet EleTher réside dans la collaboration avec différents éditeurs de logiciels et dans les échanges continus concernant leurs méthodologies de modélisation.
- L'utilisation combinée de diverses propriétés lors de la procédure de paramétrage a suscité un grand intérêt.
- « Cela fait du bien de ne pas se sentir seul ». Les réunions sont très fructueuses, en particulier les séminaires annuels qui, par leur durée plus longue, permettent d'approfondir les sujets.
- Le modèle eNRTL constitue aujourd'hui le pilier de la modélisation des électrolytes, mais la dégénérescence des paramètres y associée représente un véritable problème : d'autres modèles devront être étudiés.
- La séparation de phases liquide-liquide constitue un enjeu industriel majeur. Il ressort des discussions que le comportement de spéciation dans la phase organique pauvre en eau diffère considérablement de celui observé dans la phase aqueuse ; il s'agit là d'une problématique rarement abordée.

Quant aux éditeurs de logiciels, voici leurs impressions :



- De nouveaux modèles doivent être mis en œuvre (eUNQUAC, eCPA, eSAFT).
- Concernant la régression de paramètres, la stratégie multicritère mérite d'être approfondie, tout comme l'utilisation de pseudo-données.
- La définition du modèle, de ses sous-modèles ainsi que des propriétés et paramètres requis s'est révélée cruciale pour assurer une bonne communication.
- L'un des enseignements du projet est qu'il convient d'encourager davantage le milieu académique à approfondir la compréhension des « systèmes simples ».

- Le projet a permis une prise de conscience sur certains points, notamment la règle de mélange pour la constante de Henry.
- Il est très difficile d'obtenir une représentation correcte du partage liquide-liquide en se fondant sur les hypothèses conventionnelles de systèmes non réactifs (espèces totalement dissociées ou non dissociées).

Quelques résultats

Le [webinaire ATOMS](#) visait à expliquer certains concepts fondamentaux nécessaires à l'analyse de divers types de données.

Des publications en libre accès illustrant le travail collaboratif accompli sont également disponibles ([4], [6]).

Une série de webinaires ouverts a été lancée dans le but de s'adresser à la communauté académique.

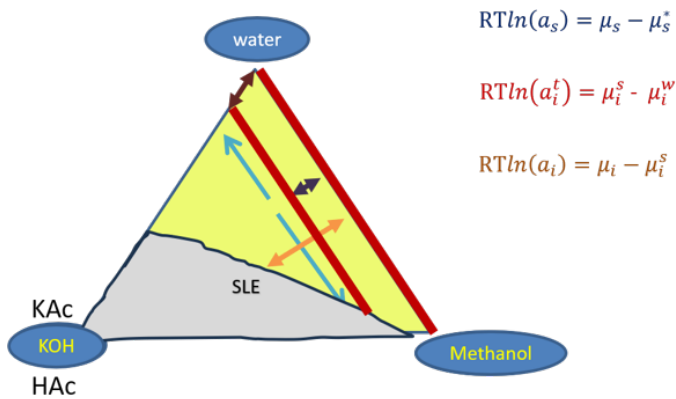
Le premier webinaire a été proposé en janvier 2025 par le professeur C. Chen : « Industrial Challenges with Electrolyte Thermodynamics » (Défis industriels liés à la thermodynamique des électrolytes). Il est disponible [ici](#).

Le deuxième webinaire, en janvier 2026, a été animé par le professeur C. Held sur le thème « Electrolyte thermodynamics of mixed-solvent systems and the importance of pH in chemical reactions » (Thermodynamique des électrolytes dans les systèmes à solvants mixtes et importance du pH dans les réactions chimiques). Il est disponible [ici](#).

Enseignements scientifiques issus du JIP

Le principal résultat de ces travaux peut être illustré par un diagramme ternaire. Il en ressort que, lorsqu'on utilise un modèle unique pour décrire les propriétés dans des solvants aussi bien aqueux que non aqueux, la distinction entre sels forts et sels faibles s'estompe totalement. En pratique, tous les sels doivent être considérés comme réactifs.

Les propriétés thermodynamiques étant calculées à partir des potentiels chimiques, chaque composé doit disposer du sien propre ; l'analyse des potentiels chimiques du solvant et de ceux des solutés implique ainsi la prise en compte de propriétés distinctes.



Les données peuvent être réparties en trois catégories : l'une sensible au potentiel chimique du solvant, et deux autres relatives aux potentiels chimiques des solutés (sels). Concernant les solutés, certaines données mettent en évidence l'influence du solvant lui-même, tandis que d'autres soulignent l'impact de la concentration (qui peut être élevée) en soluté :

- Pour les potentiels chimiques du solvant, les données d'équilibre de phases suffisent.
- Pour les potentiels chimiques des solutés à dilution infinie dans un solvant donné, les énergies libres de transfert peuvent être déduites de données spectroscopiques ou de conductivité.
- L'influence de la concentration sur le potentiel chimique du soluté est exprimée à l'aide de données potentiométriques ou de cristallisation à l'état solide.

Afin de calibrer entièrement un modèle industriel, ces trois catégories de données doivent être prises en compte dans la fonction objectif, ce qui conduit à une optimisation multicritère. La plupart des approches utilisent une fonction objectif unique intégrant plusieurs types de sous-fonctions additionnées, sans tenir compte de leur impact respectif. L'outil LAGUN (logiciel open source présenté [ici](#)) permet de visualiser la contribution individuelle de chaque sous-fonction.

Les travaux ont été réalisés en utilisant un modèle spécifique (eNRTL). Les points forts et les limites de ce modèle ont été identifiés.

Enseignements scientifiques complémentaires issus d'autres travaux de recherche d'IFPEN

Parallèlement au projet industriel conjoint (JIP), les recherches d'IFPEN sur la thermodynamique des électrolytes (EleTher) se poursuivent avec l'aboutissement d'une thèse démontrant l'efficacité du modèle ePPC-SAFT pour décrire le comportement des sels dans des mélanges aqueux et non aqueux ([7],[8]). Ce modèle repose sur des fondements physiques et vise à représenter les diverses interactions intermoléculaires présentes dans ce type de fluides, comme l'ont également souligné Novak et al. [9]. Ces travaux ont notamment montré comment les valeurs de différence de potentiel chimique peuvent être décomposées en contributions issues de différentes interactions.

1. Contributions intermoléculaires à l'effet des sels sur les potentiels chimiques du solvant

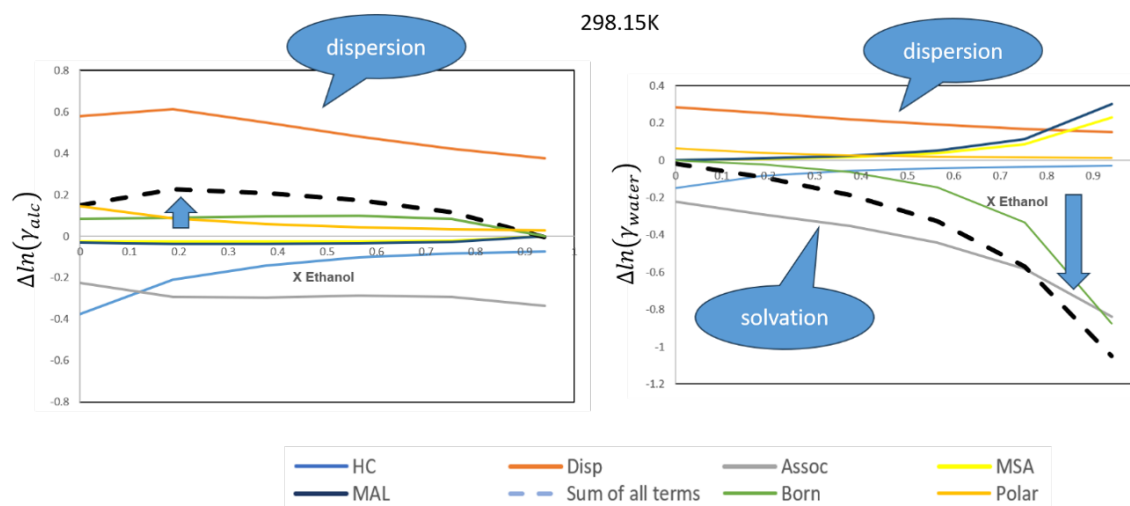


Figure 1 : Contributions intermoléculaires à l'effet des sels sur les potentiels chimiques du solvant

2. Contributions intermoléculaires aux potentiels chimiques du soluté à fortes concentrations

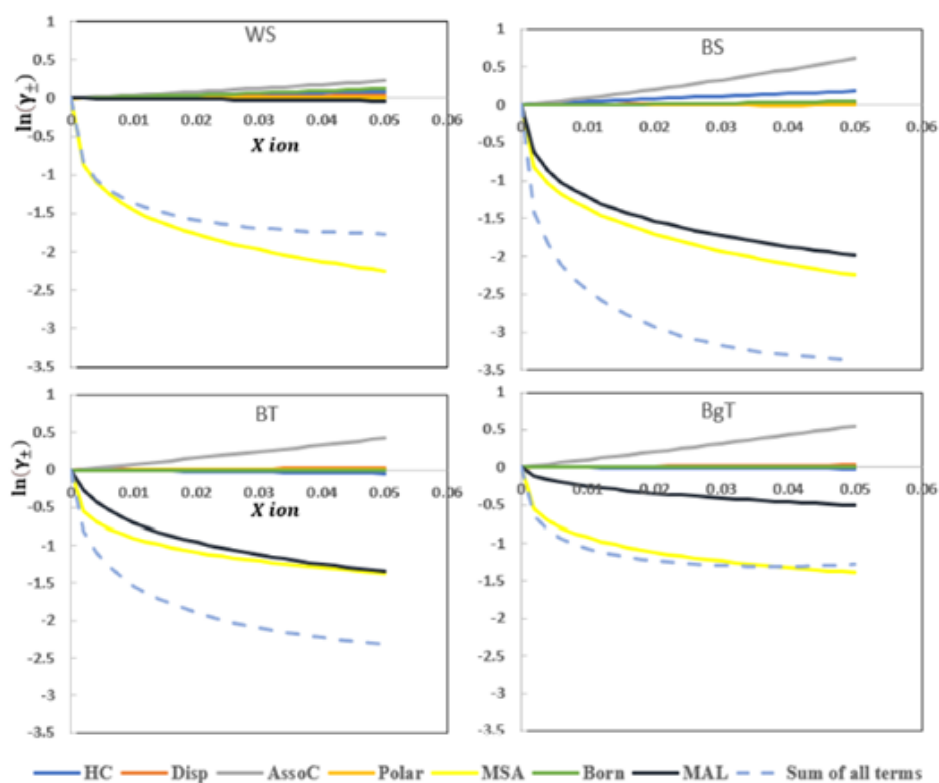


Figure 2 : Contributions des termes à $\ln(\gamma_{\pm})$ pour le chlorure de sodium dans l'éthanol pur, calculées à l'aide des modèles WS, BS, BT et BgT à 0,1 MPa et 298 K (chaîne rigide [HC] en bleu, dispersion [Disp] en orange, association [Assoc] en gris, polaire en doré, Born en vert, MSA en jaune et MAL en bleu foncé).

3. Contributions intermoléculaires pour les solutés en fonction de la concentration

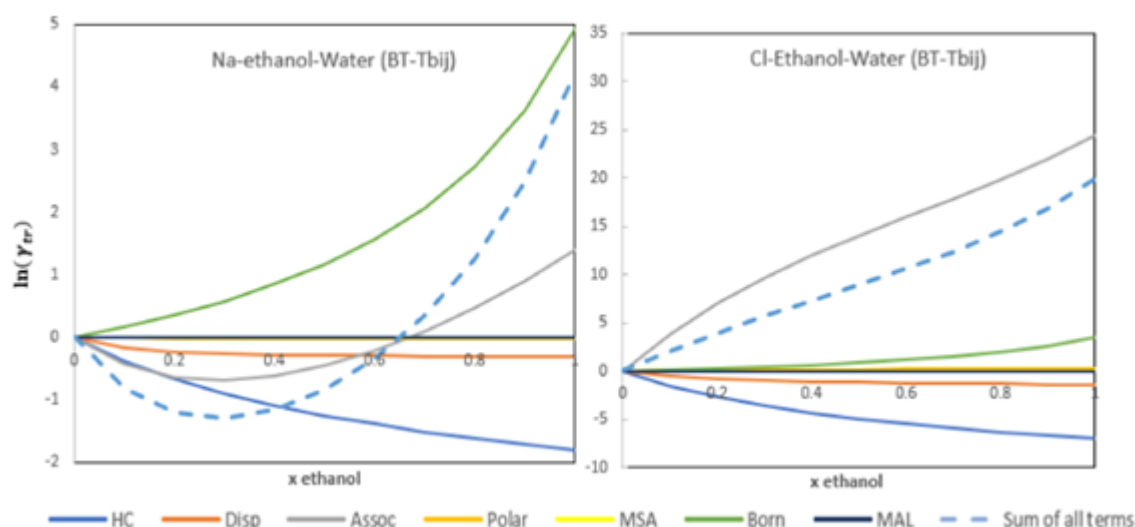


Figure 3 : Contributions à $\ln(\gamma_{\pm})$ des termes relatifs à Na^+ et Cl^- dans un mélange eau-éthanol selon le modèle BT-Tbij, à 0,1 MPa et 298 K (Hard chain (HC) en bleu, dispersion (Disp) en orange, association (Assoc) en gris, polaire en doré, Born en vert, MSA en jaune et MAL en bleu foncé).

Des travaux supplémentaires sont prévus sur ce sujet avec le lancement d'une nouvelle thèse portant sur l'utilisation d'une équation d'état en hydrométallurgie.

Références :

- [1] Kontogeorgis et al. : **Industrial Requirements for Thermodynamic and Transport Properties** – 2020, Ind Eng Chem Res, 60, 4987-5013
- [2] de Hemptinne et al. : **A view on the future of thermodynamics** - 2022, Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 14664–14680.
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01906>
- [3] Kontogeorgis et al. : **Conclusions from Round Table Discussion during IUT of ESAT 2021 electrolyte thermodynamics challenges - From industrial needs to academic research**, 2022, Fluid Phase Equilibria, 556, 113399
- [4] Vaque A. et al. : **Data analysis for electrolyte systems : a method illustrated on alkali halides in water** (2021), J. Chem. Eng. Data Vol 66/8, p 2976-2990
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00105>
- [5] Yang et al. : **A Benchmark Database for Mixed-Solvent Electrolyte Solutions: Consistency Analysis Using E-NRTL** (2022), Ind. Eng. Chem. Res. 61 (2022) 15576–15593
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00059>
- [6] Maghsoodloo et al. : **Thermodynamic Modeling of Mixed Solvent Electrolyte Solutions: Challenges and Practical Guide**, J. Chem. Eng. Data (2025) Vol. 70/1
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5c00412>

[7] Raeispour Shirazi et al. : ***Thermodynamic modeling of aqueous and mixed-solvent alkali chloride solutions using an ion-pairing equation of state***, 2024, Fluid Phase Equilibria, vol 588, 114231

>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2024.114231>

[8] Raeispour Shirazi et al. : ***Improved ion-pairing equation of state and its use for various property calculations***, 2025, Fluid Phase Equilibria Vol 595, 114396

>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2025.114396>

[9] Novak et al. : ***Contributions to Ionic Activity Coefficients: A Review and Comparison of Equations of State with Molecular Simulations***, 2025, Fluid Phase Equilibria , vol 594, 114339 1. Impact of salts on solvent chemical potentials

>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2025.114339>

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

Nouveau JIP EleTher de modélisation thermodynamique

JIP EleTher : une communauté industrielle pour mieux comprendre les modèles thermodynamiques d'électrolytes

Contact



Jean-Charles DE HEMPTINNE

Professeur IFP-School / Docteur en Génie Chimique

Fin de Elether 2 : bilan de quatre années de travaux de recherche en thermodynamique des électrolytes

28 juillet 2026

Lien vers la page web :