



**UNIVERSITE DU BURUNDI (UB)**

**FACULTE D'AGRONOMIE ET DE BIO-INGENIERIE  
(FABI)**

**Département des Sciences et Technologie des Aliments (STA)**

**COURS DE PHYSICOCHIMIE APPLIQUEE AUX ALIMENTS**

**Syllabus de Baccalauréat 3<sup>ème</sup> année à la FABI**

**Pôle d'excellence**

**Théorie: 20 heures**

**Exercices et travaux pratiques : 10 heures**

**Année Académique 2025-2026**

## Table des matières

|   |    |
|---|----|
| 1. Introduction .....                             | 3  |
| 2. Aspects de la thermodynamique .....            | 6  |
| 2.1. Concepts .....                               | 6  |
| 2.2. Solutions .....                              | 11 |
| 2.3. Electrolyte solutions .....                  | 19 |
| 3. Liens et forces d'interaction.....             | 20 |
| 3.1. Types de liaison.....                        | 22 |
| 3.2. Solution.....                                | 24 |
| 4. Reaction cinétique .....                       | 27 |
| 4.1. Ordre de réaction.....                       | 27 |
| 4.2. Équilibre chimique .....                     | 31 |
| 4.3. Théories des taux.....                       | 32 |
| 5. Phénomène de transport .....                   | 32 |
| 5.1. Débit et viscosité.....                      | 33 |
| 5.1.1. Flow .....                                 | 34 |
| 5.1.3. Viscosité.....                             | 37 |
| 5.1.3. Viscoélasticité.....                       | 44 |
| 5.2 Diffusion.....                                | 45 |
| 5.2.1 Mouvement brownien .....                    | 46 |
| 5.2.2 Diffusion de masse.....                     | 48 |
| 5.2.3 Transfert de chaleur.....                   | 49 |
| 5.3. Transport dans les matériaux composites..... | 51 |
| 5.3.1 Débits.....                                 | 51 |
| 5.3.3 Diffusion à travers une couche mince .....  | 57 |

## 1. Introduction

La science et la technologie alimentaires concernent une grande variété de problèmes et de questions, dont certains seront illustrés ci-dessous. Par exemple, les scientifiques spécialisés dans l'alimentation souhaitent comprendre et prédire les changements qui se produisent dans un aliment au cours de sa transformation, de son stockage et de sa manipulation, car ces changements affectent la qualité des aliments.

Les exemples sont:

- ❖ Les vitesses de réactions chimiques dans un aliment peuvent dépendre de nombreuses variables, notamment de la température et de la teneur en eau. Toutefois, les relations entre les taux de réaction et l'ampleur de ces variables varient considérablement. De plus, la composition du mélange de produits de réaction peut changer de manière significative avec la température. *Comment cela s'explique-t-il et comment exploiter ces connaissances ?*
- ❖ Comment est-il possible que, parmi deux aliments non stérilisés à humidité intermédiaire, à peu près du même type, de même activité de l'eau et à la même température, l'un présente une altération bactérienne et l'autre non ?
- ❖ Deux graisses plastiques sont conservées à température ambiante. La fermeté de l'un augmente, celle de l'autre diminue lors du stockage. Comment est-ce possible ?
- ❖ Le pain a tendance à rassis, c'est-à-dire à obtenir une texture plus dure et plus courte, lorsqu'il est conservé à température ambiante. Conserver le pain au réfrigérateur augmente le taux de rassissement, mais le stockage au congélateur réduit considérablement le rassissement. *Comment cela s'explique-t-il ?*
- ❖ On observe que la stabilité physique d'une certaine émulsion huile dans eau dépend fortement de la température. À 40 °C, il reste stable, même après refroidissement à 25 °C, mais après refroidissement à 10 °C puis réchauffement à 25 °C, de petits amas se forment ; le brassage améliore considérablement la formation de grumeaux. *Quels sont les mécanismes impliqués et comment s'explique la dépendance à l'histoire de la température ?*
- ❖ Une autre émulsion présente un crémage indésirable. Pour réduire le taux de crémage, une petite quantité d'un épaississant, c'est-à-dire un polysaccharide, est ajoutée. Cependant, cela augmente le taux de crémage. *Comment ?*

Les technologues alimentaires doivent concevoir et améliorer des processus pour fabriquer efficacement des aliments ayant des qualités spécifiques.

Des exemples de problèmes sont

- De nombreux aliments peuvent se détériorer sous l'action d'enzymes et les enzymes impliquées doivent donc être inactivées, ce qui est généralement obtenu par dénaturation thermique. Pour plusieurs enzymes,

la dépendance du degré d'inactivation en fonction du temps de chauffage et de la température est simple, mais pour d'autres, elle est complexe. La compréhension des effets impliqués est nécessaire pour optimiser le traitement : il doit y avoir une inactivation suffisante des enzymes sans provoquer de dommages thermiques indésirables.

- Il est souvent nécessaire de fabriquer des aliments liquides ayant des propriétés rhéologiques spécifiques, telles qu'une viscosité ou une limite d'élasticité donnée, par exemple pour garantir une stabilité physique ou une qualité gustative souhaitable. Ceci peut être réalisé de plusieurs manières, en ajoutant des polysaccharides, des protéines ou de petites particules. De plus, le traitement peut grandement affecter le résultat. Une compréhension détaillée des mécanismes impliqués et de l'influence des variables de processus est nécessaire pour optimiser la formulation et le traitement.
- Des remarques similaires peuvent être faites à propos de la fabrication de dispersions de propriétés données, telles que la taille et la stabilité des particules. Cela dépend fortement du type de dispersion (suspension, émulsion ou mousse) et des propriétés spécifiques souhaitées.
- Comment prévenir la dénaturation et la perte de solubilité des protéines lors de l'isolement industriel ? Ceci est d'une grande importance pour le maintien des propriétés fonctionnelles de la protéine et pour l'économie du processus.
- Comment peut-on fabriquer ou modifier un aliment en poudre, par exemple du lait séché par pulvérisation ou de la soupe sèche, de telle manière qu'il soit facilement dispersable dans l'eau froide ?
- Comment fabriquer une émulsion huile dans eau qui est stable pendant le stockage mais qui peut être fouettée dans une garniture ? La première question est alors : que se passe-t-il lors d'un processus de fouettage qui aboutit à une garniture appropriée ? Plusieurs variables de produit et de processus affectent le résultat.

Tous ces exemples ont en commun que la connaissance de la chimie physique est nécessaire pour comprendre ce qui se passe et résoudre le problème.

La chimie physique fournit des relations quantitatives pour un grand nombre de phénomènes rencontrés en chimie, basées sur des propriétés bien définies et mesurables. Ses théories sont pour la plupart de nature physique et comprennent peu de véritable chimie, puisque le transfert d'électrons n'est généralement pas impliqué. L'expérience a montré que les aspects physico-chimiques revêtent également une grande importance dans l'alimentation et la transformation des aliments. Cela ne veut pas dire que tous les phénomènes impliqués sont de nature physique : les exemples donnés montrent que la chimie alimentaire, l'ingénierie et même la microbiologie peuvent également être impliquées.

Les problèmes rencontrés en science et technologie alimentaire sont généralement assez complexes, et cela vaut également pour les problèmes physico-chimiques.

- ❖ En premier lieu, presque tous les aliments ont une composition très large et complexe ; un chimiste pourrait les qualifier de systèmes sales. Quoi qu'il en soit, ils sont très éloignés des systèmes beaucoup plus purs et dilués évoqués dans les manuels élémentaires. Cela signifie que l'aliment n'est pas en équilibre thermodynamique et a tendance à changer de composition. De plus, plusieurs changements peuvent survenir simultanément, s'influençant souvent les uns les autres. L'application de la théorie physico-chimique peut également s'avérer difficile, dans la mesure où de nombreux systèmes alimentaires ne respectent pas les hypothèses de base qui sous-tendent la théorie nécessaire.
- ❖ Deuxièmement, la plupart des aliments sont des systèmes inhomogènes. Par conséquent, divers composants peuvent se trouver dans différents compartiments, ce qui augmente considérablement la complexité. Cela signifie que le système est encore plus éloigné de l'équilibre thermodynamique que la plupart des systèmes homogènes. Par ailleurs, plusieurs nouveaux phénomènes entrent en jeu, impliquant notamment les interactions colloïdales et les forces de surface. Ceux-ci se produisent à une échelle plus grande que moléculaire. Heureusement, l'étude de la physique mésoscopique – qui implique des phénomènes se produisant à une échelle plus grande que celle des molécules mais (beaucoup) plus petite que celle visible à l'œil nu – a fait de grands progrès ces derniers temps.
- ❖ En troisième lieu, un étudiant en chimie physique des aliments doit se familiariser avec des théories issues de diverses disciplines, comme le montre la table des matières. De plus, la connaissance du système étudié est essentielle : même si la théorie de base doit avoir une validité universelle, les particularités du système déterminent les conditions aux limites d'application d'une théorie et donc le résultat final.

Tout cela pourrait conduire à penser que bon nombre des problèmes rencontrés dans la science et la technologie alimentaires sont si complexes que l'application d'une chimie physique solide serait difficilement possible et que la prévision quantitative des résultats serait souvent impossible. Néanmoins, l'utilisation des connaissances scientifiques fondamentales impliquées peut s'avérer très fructueuse, comme cela a été démontré pour une grande variété de problèmes.

Les raisons en sont

- La compréhension des principes de base peut en soi être utile. Une caractéristique heureuse de la nature humaine est le désir d'expliquer les phénomènes observés et de créer un cadre qui semble correspondre aux observations. Cependant, si une telle théorie n'est pas basée sur des principes solides, elle mènera souvent à des conclusions erronées, ce qui entraînera facilement d'autres problèmes lors de la poursuite des idées conçues dans la recherche ou le développement de procédés. Les connaissances de base sont d'une grande aide pour (a) identifier et expliquer les mécanismes impliqués dans un processus et (b) établir des relations (semi-) quantitatives.

- Même des réponses semi-quantitatives, comme donner un ordre de grandeur, peuvent être très utiles. Un simple raisonnement qualitatif peut être assez trompeur. Par exemple, une certaine réaction se déroule beaucoup plus rapidement à une température plus élevée et on suppose que cela est dû au fait que la viscosité est plus faible à une température plus élevée. Cela peut être vrai, mais seulement si (a) la vitesse de réaction est contrôlée par diffusion et (b) l'augmentation relative de la vitesse est à peu près égale à la diminution relative de la viscosité. Lorsque le taux augmente d'un facteur 50 et que la viscosité diminue d'un facteur 2, l'hypothèse est clairement fautive.
- Les aliments sont des systèmes complexes et doivent également répondre à un grand nombre de spécifications très différentes. Cela signifie que le développement de processus et de produits impliquera toujours des essais et des erreurs. Cependant, une compréhension de base et des relations semi-quantitatives peuvent réduire considérablement le nombre d'essais conduisant à des erreurs.
- Les possibilités d'établir des relations quantitatives augmentent rapidement. Cela est dû au développement ultérieur de la théorie et en particulier à la puissance considérablement accrue des systèmes informatiques utilisés pour la modélisation mathématique de toutes sortes. En d'autres termes, plusieurs processus se produisant dans des systèmes aussi complexes que les aliments – ou dans des systèmes modèles contenant tous les éléments essentiels – peuvent désormais être modélisés ou simulés.

Globalement, de l'avis de l'auteur, l'application de la chimie physique et de la physique mésoscopique dans le domaine de la science et de la technologie alimentaires est souvent nécessaire – outre la chimie alimentaire, l'ingénierie des procédés alimentaires et la microbiologie alimentaire – pour résoudre des problèmes et prédire les changements qui se produisent au cours de la fabrication, le stockage et l'utilisation des aliments.

## 2. Aspects de la thermodynamique

La thermodynamique chimique peut fournir aux scientifiques de l'alimentation d'importantes connaissances quantitatives. Il traite, malgré son nom, des situations d'équilibre. Trois composantes de l'équilibre thermodynamique peuvent être distinguées :

- ✓ (a) mechanical, implying that there are no unbalanced forces;
- ✓ (b) thermal, i.e., no temperature gradients; and
- ✓ (c) chemical, implying that no chemical reactions and no net transport of components occur.

### 2.1. Concepts

Les physico-chimistes appellent la partie de l'univers qu'ils veulent considérer comme le système et le reste comme l'environnement. Le système peut être un ensemble de molécules d'eau, une gouttelette d'émulsion, un bécher contenant une solution, une michette de pain, une cellule de levure, etc. Un système ouvert peut échanger de la masse et de l'énergie avec son environnement, un système fermé ne peut échanger aucune

masse. , et un système isolé sans masse ni énergie. Si le système est suffisamment grand, il possède des propriétés mesurables, qui sont commodément séparées en deux classes.

Les paramètres intensifs sont indépendants de la quantité de matière et incluent donc la température, la pression, l'indice de réfraction, la densité de masse, la constante diélectrique, la conductivité thermique, le pH et d'autres propriétés de composition, la viscosité, etc. De nombreux paramètres dépendent de (et sont souvent proportionnels à) la quantité de matière et incluent donc la masse, le volume, l'énergie, la charge électrique, la capacité thermique, etc.

La plupart des systèmes considérés par les scientifiques de l'alimentation sont hétérogènes. Comme mentionné, la thermodynamique est indépendante du modèle, mais il est nécessaire de considérer l'existence de plus d'une phase. Une phase est définie comme une (partie d'un) système qui est (a) uniforme partout et (b) délimité par une surface fermée, sur laquelle surface au moins certains des paramètres intensifs changent brusquement. Par exemple, la densité, l'indice de réfraction et la viscosité changent, alors que la composition ne change pas, comme entre l'eau et la glace ; dans de nombreux cas, les paramètres de composition changent également, comme entre l'eau et l'huile. En général, la température ne change pas brusquement et la pression peut ou non. Puisque la plupart des changements mentionnés se produisent sur une distance de plusieurs couches moléculaires, le critère de brusquerie implique qu'une très petite région de matériau ne peut jamais constituer une phase : le changement doit se produire sur une distance petite par rapport à la taille (en toutes directions) de la région considérée. C'est pourquoi des éléments comme une micelle de savon ou une couche de protéine adsorbée sur une surface ne peuvent être considérés comme constituant une phase. Un autre critère est que la frontière ou interface entre les deux phases contient de l'énergie, et que l'élargissement de la zone interfaciale coûte donc de l'énergie, dont la quantité peut dans de nombreux cas être mesurée.

La thermodynamique concerne principalement l'énergie et l'entropie.

❖ **Energie**, également appelée énergie interne (U), comprend la chaleur et le travail ; elle se mesure en joules (J). Le travail peut être **mécanique, électrique, chimique, interfacial, etc.** On rappelle que le travail est généralement égal à la force multipliée par la distance (en  $N.m = J$ ) et que la force est égale à la masse multipliée par l'accélération (en  $kg.m.s^{-2} = N$ ).

Selon la première loi de la thermodynamique, la quantité d'énergie, c'est-à-dire **chaleur + travail+ énergie potentielle**, est toujours préservée.

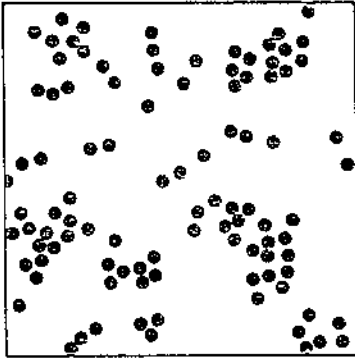
❖ **Entropie**, S, est une mesure de désordre ; il est donné par

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{Équation 1}$$

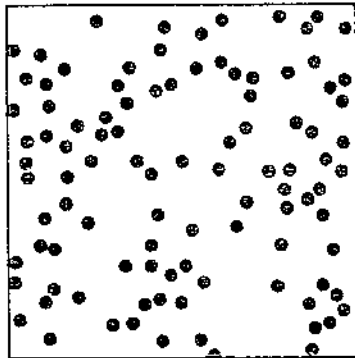
Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ) et  $\Omega$  est le nombre de façons dont le système peut être agencé, également appelé nombre de degrés de liberté.

Si le système est constitué de sphères parfaites de taille égale, cela ne concerne que les positions que les sphères peuvent atteindre dans le volume disponible (entropie translationnelle).

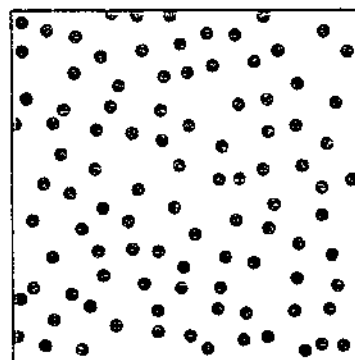
Ceci est illustré de manière simplifiée sur la **figure 1** pour un cas bidimensionnel, dans lequel des particules ou molécules sphériques peuvent être disposées de différentes manières sur la surface disponible. Si l'énergie interparticulaire = 0, ce qui signifie dans ce cas qu'il n'y a pas d'attraction ou de répulsion mutuelle entre les particules, l'entropie est maximale : les particules peuvent atteindre n'importe quelle position disponible et sont donc distribuées de manière aléatoire (et elles le feront à cause de leur mouvement thermique ou brownien). S'il y a une attraction nette ( $U$  est négatif), ils ont tendance à être disposés en grappes et  $S$  est beaucoup plus faible. S'il y a une répulsion ( $U$  est positif), les particules ont tendance à être réparties uniformément et dans ce cas également, l'entropie est relativement faible. Si nous avons des particules ou des molécules plus réalistes, il y a plus de contributions à l'entropie. Les particules anisométriques peuvent atteindre diverses orientations (entropie orientationnelle) et la plupart des molécules, en particulier les plus grosses, peuvent atteindre diverses conformations (entropie conformationnelle). Si deux types ou plus de molécules sont présents, chaque type doit être réparti de manière aléatoire sur le volume pour atteindre une entropie maximale (entropie de mélange).



$U < 0$   
 More or less ordered  
 Entropy fairly small



$U = 0$   
 Unordered  
 Arrangement determined  
 by entropy



$U > 0$   
 More or less ordered  
 Entropy fairly small

Figure 1 : Énergie ( $U$ ) et entropie. Représenté pour un nombre donné de molécules ou de particules dans un espace bidimensionnel donné.

La propriété thermodynamique primordiale est l'énergie libre. On en distingue deux sortes. L'énergie de Helmholtz (libre) est donnée par

$$A \equiv U - TS \quad \text{Équation 2}$$

Notez que l'entropie s'exprime donc en  $\mathbf{J.K}^{-1}$ ;  $T$  est la température absolue (en  $\mathbf{K}$ ). À volume constant, chaque système changera toujours jusqu'à ce qu'il obtienne l'énergie de Helmholtz la plus basse possible. Cela peut donc être dû à une diminution de  $U$  ou à une augmentation de  $S$ . Puisque nous avons principalement affaire à une pression constante plutôt qu'à un volume constant, il est plus pratique d'utiliser l'énergie (libre) de Gibbs. Pour cela, nous devons introduire l'enthalpie  $H$ , définie comme

$$H \equiv U - pV \quad \text{Équation 3}$$

où  $p$  est la pression (en Pa) et le volume  $V$  (en  $\text{m}^3$ ). Pour les phases condensées (c'est-à-dire solides ou liquides) dans des conditions ambiantes, tout changement de  $pV$  est généralement très faible par rapport au changement de  $U$ . À pression constante, chaque système changera jusqu'à ce qu'il obtienne **l'énergie de Gibbs** la plus basse.:

$$G \equiv H - TS \quad \text{Équation 4}$$

Sauf indication contraire, nous parlerons toujours de l'énergie de **Gibbs** lorsque nous parlerons **d'énergie libre**.

L'énergie libre est donc la propriété qui détermine ce qui va se passer. Si nous ajoutons du sucre à l'eau, celui-ci se dissoudra et les molécules de sucre se répartiront uniformément dans le liquide, car cela donne l'énergie libre la plus faible. Dans ce cas l'augmentation de l'entropie a un effet plus important que l'augmentation de l'enthalpie (dans le sucre cristallin, les molécules s'attirent et l'enthalpie est donc plus faible qu'en solution). Si nous avons des gouttelettes d'huile pure dans l'eau, elles remonteront à la surface (énergie potentielle plus faible) puis fusionneront en une seule couche (zone interfaciale inférieure et donc énergie libre de surface inférieure). Si on porte l'eau à une température de  $20^\circ\text{C}$ , elle va cristalliser (enthalpie plus faible, ce qui dans ce cas fait plus que compenser la diminution de l'entropie).

Si nous avons une solution d'éthanol dans l'eau avec de l'air au-dessus, l'éthanol se divisera de telle manière entre les phases que son énergie libre partielle sera la même dans les deux ; il en va de même pour l'eau. Tous ces processus se produisent spontanément et ne s'inverseront jamais si les conditions extérieures (température, pression, volume disponible) restent inchangées.

Mais tout cela ne s'applique qu'à des quantités macroscopiques de matière. La thermodynamique n'est valable que pour un grand nombre de molécules. Si de petits nombres sont pris en compte, disons moins de quelques fois 100, des exceptions à la règle énoncée ci-dessus peuvent survenir ; même à  $10^\circ\text{C}$ , quelques molécules d'eau peuvent s'orienter temporairement comme dans un cristal de glace, par hasard, mais macroscopiquement, la glace ne se formera jamais à cette température.

Une autre remarque à faire est que les valeurs absolues de l'enthalpie et de l'entropie sont généralement inconnues (Seul un cristal parfait d'un composant à température absolue nulle a une entropie nulle.) Les résultats quantitatifs se réfèrent donc principalement à un état standard (généralement  $0^\circ\text{C}$  et 1 bar), où ces paramètres sont considérés comme nuls. On considère toujours l'évolution des propriétés thermodynamiques, et cela suffit largement.

À pression et température constantes, l'équation de base est donc

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Équation 5}$$

Le changement peut se faire d'un état à un autre, par exemple de l'eau plus du sucre cristallin à une solution sucrée, etc. Si le changement considéré est réversible, nous avons à l'équilibre  $\Delta G=0$  Et ainsi  $\Delta H=T_e\Delta S$ .

Par exemple, à **273.15 K (0°C)** et 1 bar il y a un équilibre entre l'eau (pure) et la glace.  $\Delta H$  est ici l'enthalpie de fusion, qui peut être facilement mesurée par calorimétrie et qui vaut **6020J.mol<sup>-1</sup>**. Par conséquent, la variation d'entropie des molécules d'eau passant de l'état solide à l'état liquide est égale à

$\Delta H/T_e = 22\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cela signifie que les molécules gagnent en entropie lors de la fusion, en accord avec la nature de l'entropie.

$$S=kB\ln \Omega$$

On suppose souvent tacitement que  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont indépendants de des conditions telles que la température, et cela est en effet souvent vrai, tant que la plage de température est petite. Notez que l'effet d'un changement d'entropie sera plus important à une température plus élevée. Si le système ne fonctionne pas, un changement d'enthalpie peut être mesuré comme un changement de chaleur, c'est-à-dire par calorimétrie. Les changements d'entropie ne peuvent généralement pas être mesurés directement.

Selon la théorie thermodynamique, tout système change spontanément jusqu'à ce qu'il atteigne l'état d'énergie libre la plus basse. Dans un système isolé (pas d'échange d'énergie avec l'environnement) cela signifie que l'entropie va augmenter jusqu'à atteindre la valeur la plus élevée possible. Par conséquent, un système est stable s'il se trouve dans un état d'énergie libre la plus faible. Dans tout autre état, le système serait donc instable.

Cela ne signifie pas que nous observons chaque système instable changer.

**Premièrement**, le système peut être métastable. Cela signifie qu'il se trouve dans un état local d'énergie libre minimale ; il existe au moins un autre état d'énergie libre encore plus faible, mais le système ne peut pas l'atteindre, car il doit alors passer par un état d'énergie libre supérieure. Un exemple est l'énergie potentielle d'une balle reposant dans une ornière au sommet d'une colline : la balle doit franchir le bord de l'ornière, c'est-à-dire passer à un état d'énergie plus élevée, avant de pouvoir dévaler la colline, atteignant son état d'énergie potentielle la plus basse.

**Deuxièmement**, le changement est peut-être trop lent pour être observable.

En principe, le taux de changement est proportionnel à la diminution de l'énergie libre impliquée et inversement proportionnel à la résistance au changement. Imaginez par exemple une pierre posée sur une surface en pente. La gravité tentera de le faire descendre la pente, mais la résistance de friction entre la pierre et la surface peut être trop importante pour permettre un mouvement perceptible. La résistance au changement peut être due à diverses causes : pour les réactions chimiques, une énergie libre d'activation élevée, pour une concentration uniforme dans un système liquide, une viscosité élevée, etc. Pour la plupart des causes, la résistance a tendance à être plus petite à une température plus élevée, bien qu'il y ait quelques exceptions.

## 2.2.Solutions

Presque tous les aliments sont ou contiennent des solutions, et les propriétés des solutions sont donc primordiales. Dans cette section, nous discuterons brièvement de certaines propriétés de solutions simples de non-électrolytes.

### 2.2.1. Le potentiel chimique

Dans un mélange homogène, chaque composant **i** a un potentiel chimique  $\mu_i$ , défini comme l'énergie libre molaire partielle de ce composant (c'est-à-dire la variation de l'énergie de Gibbs par mole de composant **i** ajoutée, pour l'ajout d'une quantité infinitésimale). Il est donné par

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \equiv \mu_i^\circ + RT \ln a \quad \text{Équation 6}$$

où  $\mu_i^\circ$  est le potentiel chimique standard de la substance pure **i** et l'indice **j** fait référence à tous les autres composants. **R** est la constante universelle des gaz, donnée par

$$R = k_B N_{AV} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Équation 7}$$

où le nombre d'Avogadro  $N_{AV}$  ¼ le nombre de molécules dans une mole ( $6.02 \cdot 10^{23}$ ). Il convient de noter que l'équation (6) ne s'applique qu'à pression standard.

Remarque : Si la pression augmente, cela augmente le potentiel chimique, en première approximation d'une quantité  $p v_i$ , où  $v_i$  est le volume molaire du composant.

$a_i$  représente l'activité de **i** ; on l'appelle parfois concentration thermodynamique ou concentration effective. L'activité est directement liée à la concentration : pour une concentration nulle,  $a = 0$  ; pour la substance pure,  $a = 1$ . Pour les solutions dites idéales, l'activité est égale à la concentration, si cette dernière est exprimée en fraction molaire ( $x$ ). L'idéalité est cependant rarement observée, sauf pour un mélange de composés très similaires.

La figure 2.2a illustre le cas du mélange éthanol (2) et eau (1), et montre que l'écart à l'idéalité est important. On constate également que, pour de faibles fractions molaires d'éthanol, son activité est proportionnelle à sa fraction molaire (ou à sa concentration, exprimée autrement).

### 2.2.2. Solubilité et partitionnement

**Pour un mélange** de composants qui se comporte idéalement, on peut en déduire qu'il n'y a aucun changement d'enthalpie lorsque les composants sont mélangés, c'est-à-dire qu'aucune chaleur n'est libérée ni consommée. La diminution de l'énergie libre due au mélange est alors uniquement due à une augmentation de l'entropie. Une telle situation peut se produire pour deux composants aux propriétés très similaires, par exemple pour un mélange de triglycérides étroitement apparentés. Cependant, si l'un des composants est solide

à la température de mélange, il doit fondre, ce qui entraîne une augmentation de l'enthalpie, égale à l'enthalpie de fusion  $\overline{DHf}$  (l'enthalpie de mélange est toujours supposée nulle). Cela implique qu'il existe une solubilité limitée ( $X_s$ ), donnée par l'équation de **Hildebrand**,

$$\ln x_s = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln x_s = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

*Équation 8*

où la solubilité est exprimée **en fraction molaire** et où l'indice **f** fait référence à la **fusion**. La plupart des solutions sont loin d'être idéales, et en particulier à des concentrations élevées, le coefficient d'activité peut différer considérablement de l'unité (étant souvent plus grand). La **figure 2a** illustre ce phénomène pour le mélange éthanol (2) et eau (1), et l'on constate un écart important par rapport à l'idéalité. On observe également que, pour de faibles fractions molaires d'éthanol, son activité est proportionnelle à sa fraction molaire (ou à sa concentration, exprimée autrement). On parle alors d'un système idéalement dilué. Ce principe est illustré plus en détail par la figure 2.2b, qui présente un exemple hypothétique du potentiel chimique d'un soluté (2) en fonction de sa fraction molaire, pour deux composants (1 et 2) miscibles en toutes proportions.

Pour de petites valeurs de  $x_2$ , le potentiel chimique est proportionnel à  $\ln x_2$  et la pente est donnée par  $RT$ , conformément à l'équation (6). Cependant, la droite ne s'extrapole pas à  $\mu^\circ \ln x_2 = 0$  (exemple  $x_2 = 1$ ). Pour de petites valeurs de  $x_2$ , la solution est donc idéalement diluée, et nous disposons alors d'un potentiel chimique standard apparent  $\mu^-$  (prononcé « mu plimsoll ») du soluté dans ce solvant particulier ( $\mu^-$  peut également dépendre de la pression).

Pour une solution idéalement diluée, le potentiel chimique est donné par

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln x_2 \quad \text{Équation 9}$$

On remarque sur la figure **2a** qu'à forte concentration d'éthanol, l'activité du solvant (eau) est proportionnelle à sa fraction molaire, donc à  $1/x_2$ ; la solution est alors idéalement diluée par rapport au solvant. Dans les cas où  $x \neq a$ , on introduit arbitrairement un coefficient d'activité  $\gamma$ , défini par

$$a_i \equiv x_i \times \gamma_i \quad \text{Équation 10}$$

Certes, on suppose implicitement que le potentiel chimique standard est le potentiel apparent ( $\mu^-$  plutôt que  $\mu^\circ$ ) dans le solvant considéré. Même en solution diluée,  $\gamma$  s'écarte souvent sensiblement de l'unité.

Le potentiel chimique détermine la **réactivité** d'un composant, c'est-à-dire la composition d'un mélange à l'équilibre chimique, et la force motrice d'une réaction, mais pas sa vitesse. Le transfert d'un composant d'une phase ou d'une position à une autre s'effectuera toujours dans le sens du potentiel chimique le plus faible, que ce transfert se fasse par diffusion, évaporation, cristallisation, dissolution ou tout autre processus.

À température et pression constantes, il est plus pratique d'utiliser l'activité. C'est l'activité, et non la concentration, qui intervient dans les relations de solubilité, de distribution d'un composant entre différentes phases, d'adsorption d'un composant sur une surface, etc. Si, pour une raison quelconque (par exemple, l'ajout d'un autre composant), le coefficient d'activité diminue sans que la concentration ne change, la réactivité du soluté diminue et sa solubilité augmente.

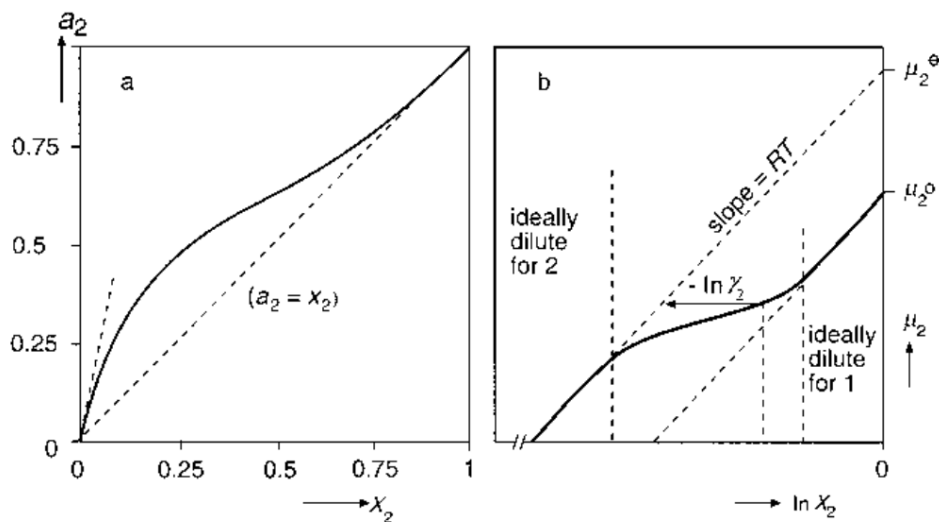


Figure 2: Aspects thermodynamiques des mélanges. (a) Activité ( $a_2$ ) de l'éthanol en fonction de sa fraction molaire dans un mélange aqueux ( $x_2$ ). (b) Exemple du potentiel chimique ( $\mu_2$ ) d'une substance en fonction de sa fraction molaire ( $x_2$ ) dans un mélange des subs

### Partitionnement

Une substance peut avoir une solubilité limitée dans deux substances mutuellement solvants non miscibles, par exemple l'eau et l'huile. Cela se produit souvent dans les aliments, par exemple contenant de nombreuses substances aromatisantes et bactéricides. Il est alors important de connaître la concentration (ou plutôt l'activité) de chaque phase. Pour une faible concentration, la loi de partitionnement ou de distribution de **Nernst** est généralement valable :

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \text{constant} \quad \text{Équation 11}$$

où  $c$ 'est la concentration et  $\alpha$  et  $\beta$  font référence aux deux phases.

Cette loi découle facilement de la thermodynamique, en supposant que les deux solutions sont idéalement diluées. A l'équilibre nous devons avoir pour le soluté (2) que  $\mu_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta}$ . Bien que le potentiel chimique standard du soluté pur  $\mu^\circ$  soit bien entendu le même, le potentiel chimique standard apparent  $\mu^\ominus$  sera généralement différent. Nous avons ainsi

$$\mu_{2,\alpha}^\ominus + RT \ln a_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta}^\ominus + RT \ln a_{2,\beta} \quad \text{Équation 12}$$

D'où découle

$$\frac{a_{2,\alpha}}{a_{2,\beta}} = \exp\left(\frac{\mu_{2,\beta}^{\ominus} - \mu_{2,\alpha}^{\ominus}}{RT}\right) \quad \text{Équation 13}$$

qui est constante à température constante. Puisque, pour les solutions diluées, les activités (apparentes) sont généralement proportionnelles aux concentrations, l'équation (13) se réduit à la loi de Nernst. Notons que le coefficient de partage ( $c_a/c_b$ ) diminue lorsque la température augmente si ce rapport est supérieur à l'unité, et inversement.

### 2.2.3. Détermination de l'activité

Lors de la préparation d'une solution, on connaît généralement la concentration du soluté. La plupart des méthodes analytiques donnent également des concentrations plutôt que des activités. Souvent, le soluté est autorisé à réagir d'une manière ou d'une autre, et bien que la vitesse de réaction soit déterminée par l'activité plutôt que par la concentration, ces réactions sont généralement choisies de telle sorte que le soluté réagissant soit complètement consommé et qu'il en résulte une concentration. Généralement, les méthodes spectroscopiques donnent également des concentrations. Les méthodes d'équilibre, en revanche, génèrent des activités. Un bon exemple est la mesure d'un potentiel électrique au moyen d'une électrode sélective d'ions, comme dans la mesure du pH. De plus, un équilibre de partage entre deux phases produit une activité.

Cela constitue un moyen simple de déterminer l'activité d'une substance si elle est volatile. Il aura alors la même activité en phase gazeuse qu'en solution, et aux conditions ambiantes, un gaz présente généralement un comportement idéal. Cette dernière est vraie aussi longtemps que la loi dite des gaz parfaits,  $pV=nRT$ , est valable, où  $n$  est le nombre de moles dans le système. Le meilleur exemple est la détermination de l'activité de l'eau d'une solution. En raison de l'idéalité de la phase gazeuse, exemple  $a_1=x_1$  l' $a_1$  dans la solution, généralement désigné par  $a_w$ , est égal à l'humidité relative de l'air avec laquelle la solution est en équilibre, qui peut facilement être mesurée. Si le soluté est également volatil, il est souvent possible de déterminer son activité en phase gazeuse, donc dans la solution.

Pour une solution d'un soluté (non volatil) dans l'eau, dont l'activité de l'eau est connue sur une plage de concentrations, l'activité du soluté peut être dérivée de la relation de Gibbs – Duhem, qui peut dans ce cas s'écrire sous la forme

$$X_1 \cdot d \ln a_1 + X_2 \cdot d \ln a_2 = 0 \quad \text{Équation 14}$$

Par intégration (numérique ou graphique),  $a_2$  peut désormais être dérivé. La **figure 2** donne à titre d'exemple les activités des solutions de saccharose. On constate que les activités s'écartent considérablement des fractions molaires à des concentrations plus élevées. Par exemple, à  $x_2 = 0,1$ , le coefficient d'activité de l'eau  $0,85/0,90 = 0,94$ , celui du saccharose  $0,26/0,1 = 2,6$ . Pour les mélanges de plus de deux composants, les activités ne peuvent pas être dérivées de cette manière.

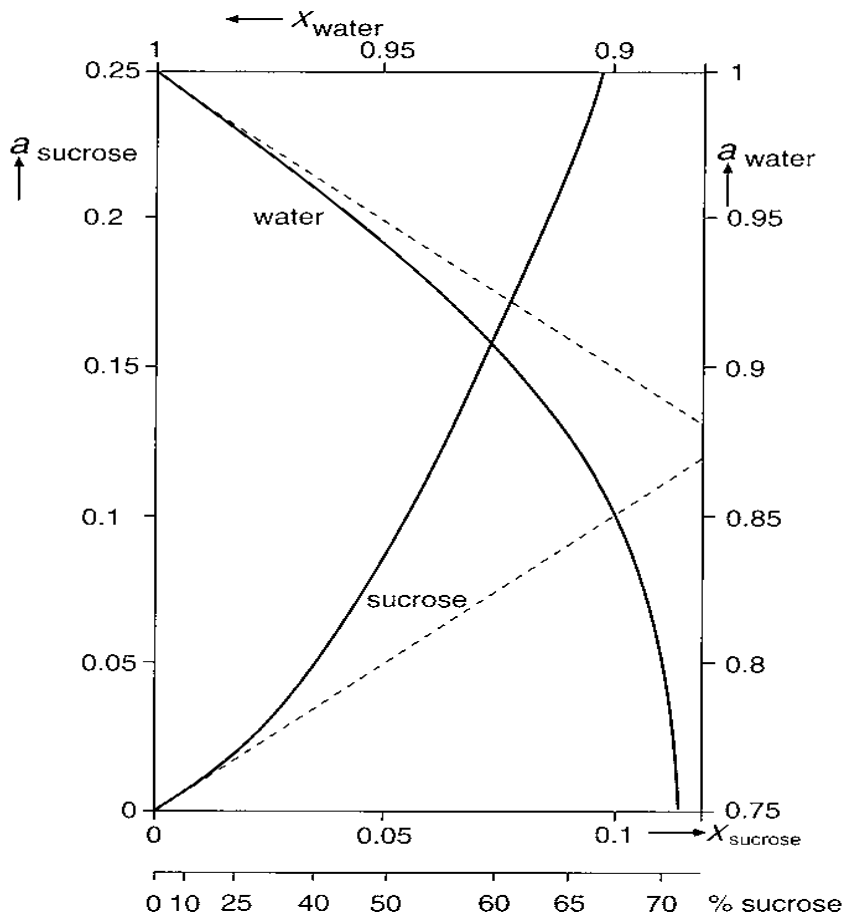


Figure 3 : Activités ( $a$ ) du saccharose et de l'eau en mélanges binaires en fonction de la fraction molaire ( $x$ ). Les lignes pointillées donnent les activités hypothétiques pour des systèmes idéalement dilués.

#### 2.2.4. Propriétés colligatives

L'abaissement du potentiel chimique d'un solvant par la présence d'un soluté provoque des modifications d'un certain nombre de propriétés physiques : **pression de vapeur, point d'ébullition, point de congélation, pression osmotique, etc.** Dans une solution idéalement diluée, l'ampleur de ces changements est toute proportionnelles à la fraction molaire du soluté ; elles découlent de la même cause et sont donc appelées **propriétés de solution colligative**. Nous considérerons ici uniquement l'eau comme solvant et supposons que la solution est idéalement diluée. L'indice 1 fait référence au solvant (eau), 2 au soluté. La diminution de la pression de vapeur à toute température découle alors de la loi de Raoult.

$$p_1 = x_1 p_1^0 = (1 - x_2) p_1^0 \quad \text{Équation 15}$$

La variation du point d'ébullition à pression standard (1 bar) est donnée par

$$\Delta T_f = \frac{T_{f,1}^2}{\Delta H_{f,1}} R \ln x_1 \approx 103 \ln x_1 \approx -103 x_2 \approx -1.86 m_2 \text{ (K)} \quad \text{Équation 16}$$

où  $T_{b,1}$  est le point d'ébullition du solvant pur,  $\Delta H_v$  est l'enthalpie de vaporisation ( $40.6\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'eau à  $100^\circ\text{C}$ , et  $m$  est la concentration du soluté en moles par litre. Les approximations successivement faites, en passant du premier au dernier terme de droite de l'équation, s'appliquent toutes à une dilution infinie. L'élévation du point d'ébullition est souvent donnée sous la forme  $K_b\cdot m_2$ , où pour l'eau  $K_b=0.51\text{K}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Il convient de noter que son ampleur dépend fortement de la pression ambiante.

Le changement du point de congélation est également donné par

$$\Delta T_f = \frac{T_{f,1}^2}{\Delta H_{f,1}} R \ln x_1 \approx 103 \ln x_1 \approx -103x_2 \approx -1.86m_2 \text{ (K)} \quad \text{Équation 17}$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion,  $6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour l'eau. Notez que la dépression du point de congélation est considérablement supérieure à l'élévation du point d'ébullition, car l'enthalpie molaire de fusion est bien inférieure à l'enthalpie de vaporisation.

La pression osmotique ( $\Pi$ ) d'une solution peut être interprétée comme la pression qui doit être appliquée à la solution pour augmenter le potentiel chimique du solvant jusqu'à la valeur du solvant pur à pression standard.  $P$  est donc plus élevé pour une concentration en soluté plus élevée. S'il existe des différences locales de concentration, le solvant (c'est-à-dire le liquide) se déplacera vers les régions où  $P$  est le plus élevé, pour égaliser les gradients de concentration ; cela signifie que la pression osmotique est en fait une pression négative.

La pression osmotique devient manifeste et peut ainsi être mesurée dans une situation telle que représentée sur la figure 4, où le solvant et la solution sont séparés par une membrane semi-perméable qui laisse passer le solvant mais pas le(s) soluté(s). Le solvant se déplace maintenant vers le compartiment de solution jusqu'à ce que la pression osmotique soit compensée par la différence de hauteur, donc de pression gravitationnelle, dans les deux compartiments. Incidemment, cela implique qu'en appliquant une pression à une solution supérieure à sa pression osmotique, le solvant peut être éliminé de la solution, augmentant ainsi la concentration du soluté ; c'est ce qu'on appelle l'osmose inversée.

La pression osmotique d'une solution aqueuse idéalement diluée est donnée par

$$\Pi = -55,510RT \ln x_1 \approx 55,510RTx_2 \approx 10^3 m_2 RT \quad \text{Équation 18}$$

où le facteur 55 510 représente le nombre de moles d'eau dans un  $\text{m}^3$ . Puisque  $m^2 \frac{1}{4} n=V$ , où  $n$  = le nombre de moles dans le volume  $V$ , Eq. (12)

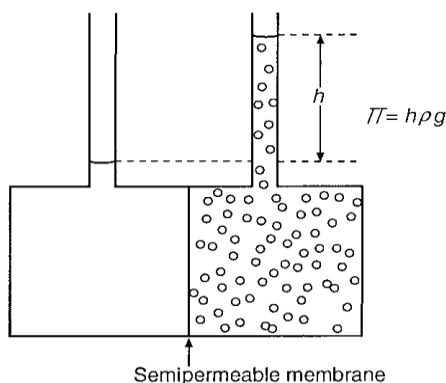


Figure 4: Mesure de la pression osmotique (II). Le solvant et la solution sont séparés par une membrane qui laisse passer le solvant mais pas le soluté. Les petits cercles désignent les molécules (ou particules) de soluté.  $H$ = hauteur (m),  $r$   $\frac{1}{4}$  masse volumique ( $10^3 \text{ kg.m}^3$  pour l'eau) et  $g$ = accélération due à la gravité ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ )

### 2.2.5. Écarts par rapport à l'idéalité

Dans les aliments, nous rencontrons souvent des situations dans lesquelles les concentrations sont très différentes des activités, ou en d'autres termes, les coefficients d'activité peuvent être loin de l'unité. Cela peut avoir des conséquences importantes sur les équilibres de partage, sur les équilibres de réaction et souvent aussi sur les vitesses de réaction. Ci-dessous sont énumérées quelques causes importantes des écarts par rapport à l'idéalité.

1. Toutes les espèces ne sont pas réactives. C'est théoriquement assez trivial, mais les implications pratiques peuvent être considérables. Un exemple est la présence d'un **sucre réducteur**, par exemple le **D-glucose**, sous diverses formes.
2. Haute concentration. À des concentrations élevées d'un soluté, son coefficient d'activité s'écarte presque toujours de l'unité. Cela peut être dû à deux raisons. Premièrement, la qualité du solvant affecte le coefficient d'activité et l'effet augmente avec l'augmentation de la concentration du soluté.
3. Adsorption. Plusieurs types de molécules peuvent s'adsorber sur diverses surfaces ou se lier à des macromolécules, abaissant ainsi leurs coefficients d'activité. La liaison ne doit pas être interprétée ici comme formant une liaison covalente ou ionique, car dans un tel cas, la concentration de la substance est effectivement diminuée.
4. Auto-association. Les molécules amphiphiles, c'est-à-dire les molécules constituées d'une partie hydrophile (ou polaire) et d'une partie hydrophobe (ou apolaire), ont souvent tendance à s'associer dans un environnement aqueux..
5. Blindage électrique. L'activité des ions est diminuée par le blindage électrique.

### 2.3. Electrolyte solutions

Les substances ionisables, comme les sels, les acides, les bases et les polyélectrolytes, se dissocient partiellement en ions lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau. En conséquence, l'osmolarité sera supérieure à la molarité. Plus important encore, les espèces ioniques sont généralement réactives en raison de leur charge électrique, et la charge est généralement protégée dans une certaine mesure par la présence d'ions de charge opposée, appelés contre-ions. Cela implique que le coefficient d'activité peut être considérablement diminué si la concentration de contre-ions est élevée.

#### Dissociation

Nous rappellerons brièvement quelques faits de base sur la dissociation et ses conséquences, avant d'aborder l'ampleur et l'importance des coefficients d'activité ionique.

$$K_D = \frac{a(\text{Na}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{NaCl})} = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} \times \frac{\gamma_+(\text{Na}^+) \cdot \gamma_-(\text{Cl}^-)}{\gamma_0(\text{NaCl})} \quad \text{Equation 13}$$

La première expression de droite s'écrit en activités, et ce quotient donne la constante de dissociation intrinsèque. La deuxième expression de droite est composée de deux facteurs, un quotient de concentrations (molaires ou molales) que l'on peut appeler la constante de **dissociation stoechiométrique**, et un quotient de coefficients d'activité. Toutes les constantes de dissociation, constantes d'association **Ka=1/K<sub>D</sub>**, et les produits de solubilité dans les ouvrages de référence sont des constantes intrinsèques. Ils s'appliquent aux concentrations uniquement si la solution est extrêmement diluée pour toutes les espèces ioniques. Dans d'autres cas, il faut connaître les **coefficients d'activité**, sera généralement proche de l'unité, mais  $\gamma_0$  et  $\gamma$  seront généralement  $<1$ , d'autant plus pour une concentration ionique plus élevée. On peut définir le coefficient d'activité des ions libres du NaCl comme

$$\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) \equiv [\gamma_+(\text{Na}^+) \cdot \gamma_-(\text{Cl}^-)]^{1/2} \quad \text{Équation 19}$$

On notera que les indices du coefficient d'activité ont ici les significations suivantes :

- + du sel sous sa forme dissociée
- 0 du sel sous sa forme non dissociée
- + du cation

- de l'anion

La solubilité d'un sel est donnée par le produit de solubilité  $K_s$ , qui doit être comparé au produit d'activité  $K_a$ . Pour NaCl, ce produit est donné par

$$K_a = a(\text{Na}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = \{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]\} \times \{\gamma_+(\text{Na}^+) \cdot \gamma_-(\text{Cl}^-)\} \quad \text{Équation 20}$$

Le produit d'activité des ions en solution ne peut donc pas être supérieur à  $K_s$ . Certes, pour un sel très soluble comme le NaCl, l'utilisation du produit de solubilité n'a souvent guère de sens, en raison de l'importante non-idéalité à la concentration considérée ; mais c'est un concept très utile pour les sels moins solubles, en particulier si les activités des cations et des anions ne sont pas égales, comme c'est souvent le cas dans les aliments

### 3. Liens et forces d'interaction

Les atomes, les groupes d'atomes, les ions, les molécules, les macromolécules et les particules sont toujours soumis à des forces entre eux. Ces forces d'interaction peuvent être à l'origine de réactions chimiques, c'est-à-dire de la formation d'autres espèces moléculaires, mais elles sont également responsables de l'existence de **phases condensées** (solides et liquides), de **l'adhérence d'un liquide** à une surface solide ou de **l'agrégation** de particules dans un liquide. En bref, toutes les structures se forment grâce à des forces d'interaction. En général, la formation d'une structure entraîne une diminution de **l'entropie**, qui peut contrecarrer la tendance à la formation, en fonction de son ampleur par rapport à celle de l'énergie impliquée.

Il existe plusieurs types de forces d'interaction, assez différents, mais tous sont finalement dus à la force électromagnétique. Cette force peut donc se manifester de différentes manières. Les interactions sont très différentes dans leur spécificité : quel groupe ou quelle molécule va interagir avec quel autre groupe, etc. Par exemple, elles diminuent toutes en magnitude avec la distance interparticulaire, mais la relation entre l'énergie et la distance peut varier considérablement. On considère généralement l'énergie nécessaire pour amener deux particules (ou molécules, etc.) d'une distance infinie à une proximité immédiate. Puisqu'il y a toujours plus d'un type de force qui agit, cette énergie (**U**) peut être négative ou positive, en fonction de la distance interparticulaire (**h**), comme le montre la **figure 5**.

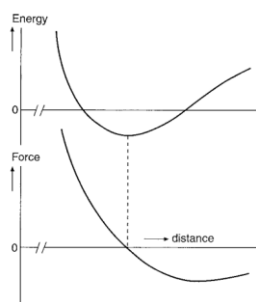


Figure 5: Exemple hypothétique de l'énergie nette nécessaire pour amener deux molécules ou particules d'une séparation infinie à une certaine distance mutuelle, et de la force d'interaction correspondante.

| Type of interaction      | Energy involved, ( $k_B T$ ) | Working range (nm) | Dependence of energy on distance <sup>a</sup> | Fixed direction  | Attraction or repulsion | Additive |
|--------------------------|------------------------------|--------------------|---|------------------|-------------------------|----------|
| Hard-core                | Very large                   | 0.1                | $r^{-12}$                                     | No               | R                       |          |
| Covalent                 | 200                          | 0.2                | Complicated                                   | Yes              | A                       | No       |
| Coulomb                  | 200 <sup>b</sup>             | 20 <sup>c</sup>    | $r^{-1}$                                      | No               | A or R                  | Yes      |
| Charge-dipole            | Up to 50 <sup>b</sup>        | 0.3 <sup>c</sup>   | $r^{-4}$                                      | No               | A                       | No       |
| van der Waals            | 1                            | 1–20               | $r^{-6} - h^{-1}$                             | No               | A                       | Yes      |
| Hydrogen bond            | 10                           | 0.2                | $r^{-2}$                                      | Yes <sup>d</sup> | A                       |          |
| Solvation                | “Weak”                       | Up to 2            | $\exp(-h/x)$                                  | No               | R (or A)                | No       |
| Hydrophobic <sup>c</sup> | 5 <sup>e</sup>               | Up to 2            | $\exp(-h/x)$                                  | No               | A                       | f        |

Quantities given are examples.

Tableau 1: Aperçu des forces d'interaction possibles entre atomes, molécules et particules

| Type d'interaction | Énergie consommée, ( $k_B T$ ) | Plage de travail (nm) | Dépendance de l'énergie par rapport à la distance <sup>a</sup> | Direction fixe   | Attraction or répulsion | Additive |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------|--|------------------|-------------------------|----------|
| Hard-core          | Très grand                     | 0.1                   | $r^{-12}$  | Non              | R                       |          |
| Covalent           | 200                            | 0.2                   | Complicé   | Oui              | A                       | No       |
| Coulomb            | 200 <sup>b</sup>               | 20 <sup>c</sup>       | $r^{-1}$   | Non              | A ou R                  | Yes      |
| Charge-dipole      | Up to 50 <sup>b</sup>          | 0.3 <sup>c</sup>      | $r^{-4}$   | Non              | A                       | No       |
| van der Waals      | 1                              | 1–20                  | $r^{-6} - h^{-1}$  | Non              | A                       | Yes      |
| Liaison hydrogène  | 10                             | 0.2                   | $r^{-2}$   | Oui <sup>d</sup> | A                       |          |
| Solvation          | “Faible”                       | Plus de 2             | $\exp(-h/x)$   | Non              | R (or A)                | No       |

Les quantités indiquées sont des exemples.

<sup>a</sup> r est à partir du centre de l'atome, h à partir de la surface.

<sup>b</sup> Dans l'air ou le vide.

<sup>c</sup> Dans des solutions aqueuses.

<sup>d</sup> Une certaine liberté dans la direction, par exemple 20 degrés.

Énergie libre.

<sup>f</sup> Proportionnelle à la surface hydrophobe.

On parle alors de répulsion dure. Si ce sont des ions qui s'approchent l'un de l'autre, l'interaction est souvent appelée répulsion de Born.

### 3.1. Types de liaison

Les cinq lignes suivantes du tableau 3 concernent ce qu'il convient d'appeler des liaisons. Leur force varie considérablement, y compris au sein d'un même type. La force est généralement donnée en termes d'énergie, exprimée en J par mole de liaisons. (Il convient de noter que l'expression d'une force en unités d'énergie est tout à fait différente de celle utilisée pour les systèmes macroscopiques, où la force se réfère généralement à la force par unité de surface de section transversale nécessaire pour provoquer la rupture, c'est-à-dire en  $N.m^{-2}$ ). En général, seules les liaisons covalentes et certaines liaisons ion-ion peuvent être suffisamment fortes pour donner des liaisons simples « permanentes ». Par permanente, on entend que les atomes ou les groupes liés restent dans cette configuration pendant des temps ordinaires (au moins plusieurs secondes). Si l'énergie de la liaison est faible, le mouvement thermique des atomes tend à rompre les liaisons en très peu de temps.

L'énergie cinétique (c'est-à-dire thermique) moyenne d'une molécule est de l'ordre de  $k_B T$ . Il est donc souvent utile de donner les énergies d'interaction par rapport à la  $k_B T$ , comme le fait le tableau 1; à température ambiante,  $1 KJ.mol^{-1} \approx 0.4 k_B T$ . Si l'énergie de liaison est de  $\ll k_B T$ , aucune liaison ne sera formée ; si elle est de  $\gg k_B T$ , des liaisons permanentes seront formées.

Un grand nombre de liaisons faibles agissant sur les mêmes molécules ou ensembles de molécules peuvent également entraîner une liaison permanente. Les liaisons de van der Waals qui maintiennent les molécules dans les cristaux et les diverses liaisons faibles qui maintiennent les protéines globulaires dans une conformation compacte ou qui maintiennent les particules flocculées en sont des exemples.

#### Des liaisons covalentes

Des liaisons covalentes existent si certains électrons participent aux orbitales de plusieurs atomes. Ces liaisons sont très spécifiques et sont largement discutées dans les textes sur la chimie organique. Ici, il suffit de remarquer que les liaisons covalentes peuvent être très fortes (généralement 150 à 900 KJ/mol<sup>1</sup>) et agir sur une très courte distance dans une plage de directions très restreinte.

### Forces de Coulomb

Elles sont également appelées forces électrostatiques, liaisons ion-ion (si elles sont attractives) ou interactions charge-charge. Elles se produisent toujours entre des particules chargées, qu'il s'agisse d'ions, de molécules de protéines ou de particules colloïdales, et elles sont également très puissantes. La loi de Coulomb nous donne pour deux charges  $z_1$  et  $z_2$ ,

$$F = \frac{z_1 z_2}{er^2} \quad \text{Équation 21}$$

### Charge-dipôle

Plusieurs molécules non chargées possèdent des dipôles permanents, c'est-à-dire que les centres géométriques des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas. Ces molécules ont donc un moment dipolaire et sont dites polaires. Le moment dipolaire est le produit de la charge (exprimée en coulombs) et de la distance entre les charges ; il est généralement donné en unités Debye (D),

où  $1D = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

### Les forces de van der Waals.

Ils sont omniprésents : ils agissent entre toutes les molécules et sont toujours attractifs. Elles sont toujours attractives. Elles peuvent être dues à trois interactions quelque peu différentes :

1. Dipôle-dipôle : les dipôles s'orientent en moyenne de sorte que l'extrémité positive d'une molécule soit proche de l'extrémité négative d'une autre, etc.
2. Interaction dipôle-dipôle induit : un dipôle induit toujours une légère irrégularité dans la distribution des charges — c'est-à-dire un dipôle — dans une molécule non polaire, provoquant ainsi une attraction.
3. Interaction dipôle induit-dipôle induit : même un atome constitue à tout instant un dipôle faible, du fait du mouvement oscillatoire de ses électrons, bien que son moment dipolaire moyen soit nul. Des dipôles fluctuants apparaissent et ceux des atomes ou molécules voisins s'influencent mutuellement, de sorte qu'il en résulte toujours une attraction nette.

### Les liaisons hydrogène.

Ces liaisons se forment entre un atome d'hydrogène lié de manière covalente et un groupe électronégatif comme = O ou = N. Dans une molécule d'eau, par exemple, comme le montre la figure 6.a, les deux atomes

H dépendent chacun d'une région positive locale (puisque son seul électron se trouve exclusivement dans l'orbitale avec l'oxygène) et l'atome O fournit deux régions négatives

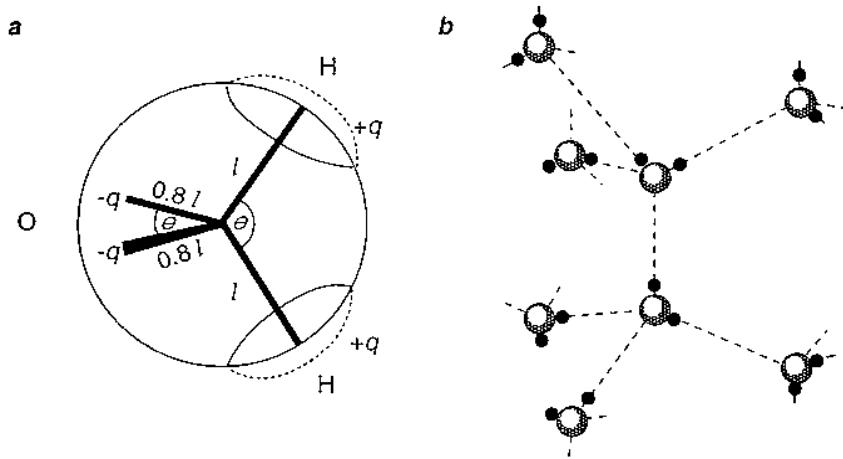


Figure 6: Structure de l'eau. (a) Modèle d'une molécule d'eau. La distance entre les noyaux de O et H est  $l$  environ  $0.1 \text{ nm}$ , les charges nettes  $q$  sont  $0.24$  fois la charge d'un électron, et les angles de liaison  $\theta$  sont de  $109.8^\circ$ . Charge d'un électron, et les angles de liaison  $\theta$  sont de  $109.8^\circ$ . D'après Israelachvili. (b) Exemple de formation de liaisons H entre molécules d'eau ; schématique et non à l'échelle

## L'eau.

Des liaisons hydrogène importantes se produisent dans l'eau, à peu près comme le montre la figure **6b** ; la configuration qui en résulte est quelque peu comparable à celle de la glace. Les molécules essaient d'établir autant de liaisons H que possible, sans perdre trop d'entropie. Il en résulte un réseau fluctuant de molécules liées : bien qu'il y ait beaucoup de liaisons H à un moment donné, les liaisons se brisent et se reforment continuellement, mais souvent dans une configuration différente. Cela implique que l'eau, bien que liquide, possède un certain ordre, c'est-à-dire une structure.

## 3.2.Solution

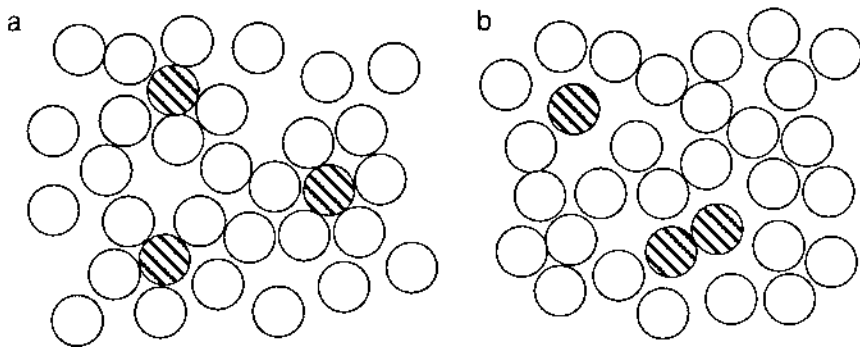
Comme mentionné ci-dessus, des interactions attractives nettes se produisent entre toutes les paires de molécules (à l'exclusion des ions pour le moment), sauf à de très petites distances. Dans un liquide pur, toutes ces interactions sont en moyenne identiques et il est indifférent que l'une ou l'autre molécule soit proche d'une troisième. Dans un solvant (1) avec un soluté (2), des interactions différentes se produisent. Dans le cas le plus simple, où l'on considère des molécules sphériques de même taille, l'interaction solvant-soluté est régie par la loi de l'eau. L'interaction solvant-soluté est régie par

$$U_{\text{net}} = U_{12} - \frac{1}{2}U_{11} - \frac{1}{2}U_{22}$$

Équation 22

Où  $U_{12}$  représente l'énergie d'attraction entre les molécules de solvant et de soluté, etc. Si  $U_{\text{net}} < 0$ , il y a solvation, c'est-à-dire que les molécules de soluté sont préférentiellement entourées de molécules de solvant plutôt que d'autres molécules de soluté, comme l'illustre la **figure 6.a**. Dans un solvant aussi bon, deux molécules de soluté sont en moyenne plus éloignées l'une de l'autre qu'elles ne le seraient s'il n'y avait pas d'attraction nette ( $U_{\text{net}} = 0$ ). Il en résulte une force répulsive entre les molécules de soluté, qui peut être ressentie sur une plage de quelques molécules de solvant au maximum. Cela implique généralement que le coefficient d'activité du soluté est inférieur à l'unité ; le soluté est donc bien soluble.

La solvation ne doit pas être interprétée en termes de fixation permanente du soluté par le solvant : une molécule de solvant est simplement plus longue près d'une molécule de soluté qu'elle ne le serait si  $U_{\text{net}} = 0$ , par exemple  $10^{-9}$  s au lieu de  $10^{-12}$  s. On peut ajouter que des effets entropiques peuvent intervenir dans les interactions si le solvant a une certaine structure (comme dans l'eau), et on parle alors d'entropie de contact. Dans ce cas, on ne peut pas exprimer l'interaction soluté-solvant sous la forme d'une énergie de liaison, mais on peut en principe calculer une énergie libre d'interaction.



*Figure 7 : Solvation. (a) Les molécules de soluté (hachurées) sont préférentiellement entourées de molécules de solvant. (b) Les molécules de solvant ont tendance à s'éloigner des molécules de soluté (solvation négative).*

Si  $U_{\text{net}} > 0$ , nous avons une solvation négative ou, en d'autres termes, un mauvais solvant pour le soluté considéré. Les molécules de soluté sont alors préférentiellement proches les unes des autres, plutôt que proches des molécules de solvant : **Figure 6b**. Cela implique généralement que le soluté a un coefficient d'activité élevé et une mauvaise solubilité.

La répulsion de solvation peut également agir entre des segments d'une molécule de polymère ou entre des particules colloïdales dont la surface comporte des groupes qui se solvatent. Une solvation négative entraîne une attraction entre les segments de polymères ou entre les particules

### **Hydratation.**

Si le solvant est l'eau, la solvatation est appelée hydratation. Il s'agit d'un phénomène complexe, car l'eau est un liquide complexe et mal connu. L'hydratation implique presque toujours un changement considérable de l'entropie, puisque tout ce qui modifie le réseau fluctuant de liaisons hydrogène modifie l'entropie. On peut distinguer quatre types de molécules ou de groupes de solutés :

1. **Ions ou groupes ioniques.** En raison des interactions ion-dipôle mentionnées, les petits ions ont tendance à être fortement hydratés. Les ions se déplacent, par diffusion ou dans un champ électrique, comme s'ils étaient accompagnés d'un certain nombre de molécules d'eau.
2. **Les groupes dotés d'un fort moment dipolaire s'hydratent également.** C'est le cas des liaisons peptidiques dans les protéines.
3. **D'autres groupes quelque peu polaires, tels que les groupes -OH, peuvent établir des liaisons H avec l'eau.** Les substances comportant plusieurs groupes -OH, comme les sucres, sont souvent considérées comme hydrophiles. Néanmoins, l'hydratation est le plus souvent faible dans ce cas.
4. **Les groupes non polaires ou hydrophobes.** Les molécules d'eau ne peuvent pas établir de liaisons H avec ces groupes. L'introduction d'une molécule ou d'un groupe apolaire dans l'eau entraîne une rupture des liaisons H, ce qui provoque une augmentation de l'enthalpie.

### **L'effet hydrophobe.**

Si deux molécules ou groupes hydrophobes se rapprochent dans l'eau, la solvatation négative diminue, ce qui implique une baisse de l'énergie libre. C'est comme si une force d'attraction s'exerçait entre ces groupes, ce que l'on appelle la liaison hydrophobe. Ces liaisons agissent **surtout entre les chaînes aliphatiques ou entre les groupes aromatiques**. Elles sont en grande partie responsables de la micellisation des molécules amphiphiles dans l'eau et de la formation des vésicules et des membranes des bicouches lipidiques. Ils sont également importants pour la conformation des protéines globulaires

### **La série de Hofmeister.**

Les effets spécifiques des sels sont souvent classés dans la série lyotropique ou série de Hofmeister, ou plutôt dans deux séries, l'une pour les anions et l'autre pour les cations. Pour certains ions  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{acetate} > \text{citrate} > \text{Cl} > \text{NO}_3 > \text{I} > \text{SCN} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{guanidium}^+$  portants dans la science alimentaire, ces séries sont approximativement les suivantes :

- ❖ Les anions du côté gauche sont fortement hydratés, provoquent une structure d'eau « hydrophile » autour d'eux et augmentent la tension superficielle de l'eau ; ils ont tendance à rester à l'écart des surfaces apolaires, ce qui peut être interprété comme une solvatation négative des molécules ou des groupes apolaires. Par conséquent, ils renforcent la liaison hydrophobe et diminuent la solubilité des substances apolaires (« salage »).

- ❖ Les anions du côté droit sont moins hydratés et ne sont pas si différents des solutés apolaires dans leur effet sur l'eau, rendant la structure locale de l'eau plus « hydrophobe ». Ils ont tendance à augmenter la solubilité des substances apolaires (« salage ») et ont un effet assez faible sur la tension superficielle.

#### 4. Reaction cinétique

La cinétique chimique est généralement abordée dans le cadre de réactions entre molécules (ou ions ou radicaux) en phase gazeuse ou en solution très diluée. Dans les aliments, nous sommes souvent confrontés à d'autres situations. Le système n'est jamais gazeux, il est rarement très dilué et il peut y avoir plus d'une phase contenant des réactifs. Des changements peuvent se produire à l'intérieur des molécules, en particulier des macromolécules. Des réactions peuvent avoir lieu entre les particules, provoquant par exemple leur agrégation. De nombreux autres changements peuvent se produire, tels que des transitions de phase, entraînant une modification des propriétés rhéologiques, de la couleur ou de toute autre propriété perceptible.

##### 4.1.Ordre de réaction

Avant d'aborder les facteurs déterminant les vitesses de réaction, il est utile de revoir la manière dont les concentrations dépendent du temps.

La vitesse de réaction est généralement donnée comme la variation de la concentration  $c$ , c'est-à-dire comme  $+ ou - dc/dt$ . Selon les unités de  $c$ , elle peut être exprimée en  $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$  (la façon la plus courante),  $mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ,  $Nombre \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ , etc.

Pour une réaction d'ordre zéro, la vitesse reste constante : voir **tableau 2**. Des réactions d'ordre zéro approximatif se produisent, par exemple, si de petites quantités d'une substance, par exemple celle qui provoque un mauvais goût, sont lentement formées à partir d'un très grand réservoir d'un composant parent.

Tableau 2 Vue d'ensemble des équations de taux:

| Order | Rate equation                | Integrated form  | $t_{0.5}$           | Units of $k$                           |        |
|-------|------------------------------|--|---------------------|--|--------|
| 0     | $-\frac{d[A]}{dt} = k$       | $[A]_0 - [A] = kt$   | $\frac{[A]_0}{2k}$  | $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$        | (4.1)  |
| 1     | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$    | $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$                                      | $\frac{\ln 2}{k}$   | $s^{-1}$                               | (4.2)  |
| 2     | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$  | $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$                       | $\frac{1}{[A]_0 k}$ | $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$        | (4.3a) |
| 2*    | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ | $\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$ | —                   | $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$        | (4.3b) |
| $n$   | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$  | $[A]^{1-n} - [A]_0^{1-n} = (n-1)kt$                          | —                   | $L^{n-1} \cdot mol^{1-n} \cdot s^{-1}$ | (4.4)  |

Deux types de réactions du second ordre sont donnés : la réaction  $2A \rightarrow A_2$  et la réaction  $A + B \rightarrow AB$  (2\*). Dans ce dernier cas, différents types de demi-vies peuvent être définis.  $n$  peut être n'importe quel nombre positif sauf 1.

Pour une réaction du **premier ordre** du type  $A \rightarrow B$  ou  $A \rightarrow B + C$ , on a

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Équation 23}$$

où [A] représente la concentration molaire de A et k la constante de vitesse qui, dans ce cas, est en s<sup>-1</sup>. k varie avec la température et la pression, mais on suppose généralement qu'il est constant par ailleurs, c'est-à-dire indépendant de la concentration ; c'est souvent (presque) vrai, mais pas toujours. En intégrant l'équation et en introduisant la concentration initiale de A, nous obtenons

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad \text{Équation 24}$$

OU

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) = [A]_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 25}$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation. Si l'on trace le log de la concentration en fonction du temps, on obtient ainsi une droite. Les relations sont illustrées dans la **figure 7**. Si, par exemple, il reste 10 % d'A après D s, cela signifie qu'il reste 1 % après 2D s, 0,1 % après 3D s, et ainsi de suite ; D, qui équivaut à  $2,3/k$ , est appelé temps de réduction décimal et est principalement utilisé par les microbiologistes. La destruction des micro-organismes et l'inactivation des enzymes à haute température suivent souvent une cinétique de premier ordre, au moins approximativement. De plus, la croissance bactérienne dans la phase dite exponentielle suit une cinétique de premier ordre, mais maintenant le signe dans **l'équation 18** est positif.

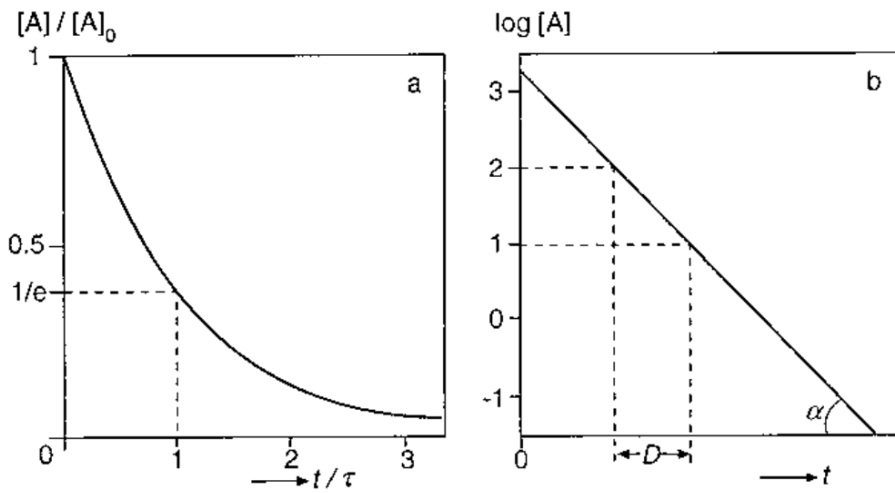


Figure 8 : Réaction du premier ordre de type  $A \rightarrow B$ . (a) Concentration par rapport à celle d'origine en fonction du temps ( $t$ ) sur le temps de relaxation  $\tau$ . (b) Exemple de log de concentration en fonction du temps ;  $\tan \alpha = k \log e = 0.434k$ .  $D$  est le temps de réduction décimale

Le temps de relaxation est principalement utilisé par les physico-chimistes et est le temps nécessaire pour qu'un certain changement se produise au-dessus de  $(1-1/e) \approx 0.63$  de sa valeur maximale, après qu'un changement spécifié de conditions ait été appliqué, par exemple un changement de température ou de pH. On dit alors que le système se détend vers une nouvelle situation d'équilibre. Certes, le temps de relaxation n'a de signification physique que pour une réaction de premier ordre, et de nombreux changements ne suivent pas une telle relation, par exemple parce que plusieurs mécanismes de relaxation agissent. **Pour une réaction du second ordre du type  $A + B \rightarrow AB$  on a**

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \quad \text{Équation 26}$$

où  $k$  est dans  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ . Pour le cas où  $[A] = [B]$ , dont un cas particulier est une réaction de dimérisation (c'est-à-dire  $A = B$ ), l'intégration donne

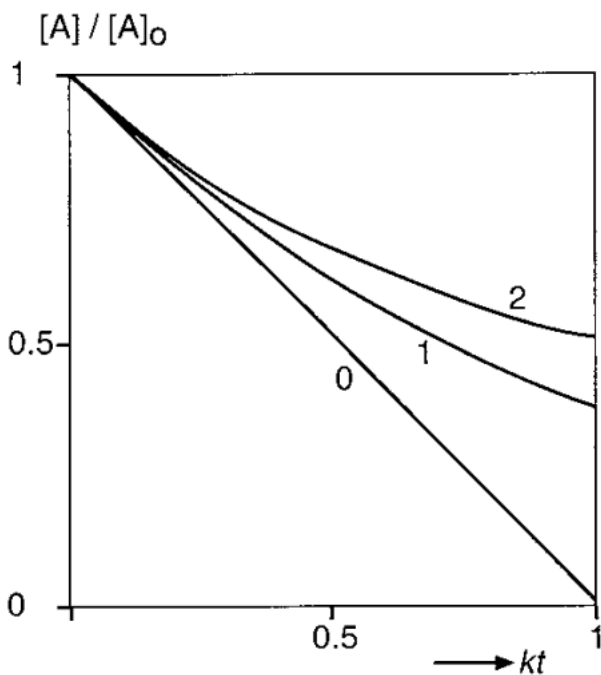
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{Équation 27}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = \left(k_1 - k_{-1} \frac{[B]}{[A]}\right)[A]$$

ce qui implique qu'un tracé de  $1/[A]$  en fonction du temps donne une ligne droite. Notez que le taux relatif dépend également de la concentration. Une mesure du taux (inverse du) est la mi-temps  $t_{0.5} = 1/k[A]_0$ , c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la moitié de la réaction soit complète. **De nombreuses réactions**

**alimentaires suivent approximativement une cinétique de second ordre.** Des informations complémentaires sont données dans le **tableau 2**, également pour le cas plus compliqué de  $A + B \rightarrow AB$

L'ordre de réaction est un concept empirique. Sa valeur doit être déterminée, car elle ne peut pas être facilement dérivée de la stœchiométrie, souvent seulement apparente, de la réaction. De plus, la constante de vitesse est une quantité empirique à déterminer expérimentalement et elle dépend de l'ordre de la réaction. La connaissance combinée de l'ordre, de la constante de vitesse et de la concentration initiale du ou des réactifs permet de calculer les changements qui se produisent. Un exemple est la prédiction de la mesure dans laquelle un certain composant est formé ou dégradé lors du stockage prolongé d'un aliment. Comme le montre **la figure 4.2**, il peut être nécessaire de déterminer très précisément la concentration d'un produit de réaction en fonction du temps pour établir l'ordre, à condition que la réaction ne soit pas allée très loin.



*Figure 9: La variation de la concentration du réactif A avec le temps pour les réactions d'ordre 0, 1 et 2.  $k$  est la constante de vitesse ;  $t$  est temps*

Remarque Jusqu'à présent, il a été utilisé des concentrations dans les équations de taux. Dans de nombreux cas, la différence n'est pas importante, non pas parce qu'elle est petite, mais parce que nous n'avons généralement aucun moyen de prédire la constante de vitesse à partir des premiers principes. Qu'une réaction soit lente en raison d'un faible coefficient d'activité ou d'une faible constante de vitesse serait alors une simple question académique. Néanmoins, il peut y avoir des situations où il est important de connaître les coefficients d'activité, par exemple lorsqu'on compare la même réaction dans différents milieux ou lorsque le coefficient d'activité de l'un des réactifs varie selon les conditions d'une manière différente de celle d'un autre réactif.

## 4.2. Équilibre chimique

En principe, toute réaction chimique est réversible. Ainsi si nous avons  $A \rightarrow B$ , nous avons aussi  $B \rightarrow A$ . La première réaction peut avoir une constante de vitesse  $k_1$ , l'inverse  $k_{-1}$ . On a donc pour la vitesse à laquelle A se transforme

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = \left(k_1 - k_{-1} \frac{[B]}{[A]}\right)[A] \quad \text{Équation 28}$$

Si on commence par A seulement, il sera transformé en B, mais la constante de vitesse apparente (le facteur entre parenthèses) deviendra de plus en plus petite, puisque [B] augmente. Lorsque le membre droit de devient nul, c'est-à-dire à un temps infini, l'équilibre est obtenu, et il s'ensuit que la constante d'équilibre,

$K = [B]_{\infty} / [A]_{\infty}$ , est égal à  $k_1 / k_{-1}$ . L'équation (28) donne après intégration et quelques réarrangements

$$\frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A]_0 - [A]_{\infty}} = \exp(-kt) \quad \text{Équation 29}$$

où la constante de taux  $k = k_1 + k_{-1}$ . Un bon exemple d'une telle réaction est la « mutarotation » de sucres réducteurs comme le glucose et le lactose, c'est-à-dire la transmutation de l'anomère a en anomère b et vice versa. Cela conduit à l'équilibre, les potentiels chimiques de A et B doivent être égal. Cela mène à

$$\mu_A^{\ominus} + RT \ln a_A = \mu_B^{\ominus} + RT \ln a_B \quad \text{Équation 30}$$

et, par conséquent, à

$$\frac{a_A}{a_B} = \exp \left[ -\frac{\mu_A^{\ominus} - \mu_B^{\ominus}}{RT} \right] = \exp \left( -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right) \quad \text{Équation 31}$$

où, bien sûr,  $a_A / a_B = 1/K$ .  $\Delta G^{\circ}$  est l'énergie libre standard (par mole) de la transition de A à B. Puisque  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , nous avons deux contributions.  $-\Delta H^{\circ} \approx U^{\circ}$ , l'énergie de liaison molaire nette, dont les valeurs sont tabulées dans les ouvrages de référence. Généralement,  $\Delta S_{\ominus}$  est composé de deux termes.

Le premier est dû aux variations de solvatation ; sa quantité est rarement du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente. Le second est l'entropie de mélange, qui varie pour de nombreuses réactions, par exemple lorsque  $A + B \rightarrow AB$  ; elle est généralement donnée par

$$S_{\text{mix}} = nR \sum_i \ln x_i \quad \text{Équation 32}$$

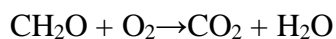
où  $n$  est le nombre total de moles dans le mélange et  $x$  représente la fraction molaire. Des exemples de calculs montrent que la variation de l'entropie de mélange par mole de réactif dans un système dilué est généralement inférieure à  $10R$ , c'est-à-dire que  $T\Delta S^{\circ}_{\text{mix}}$  serait  $< 10RT$ . Tout cela signifie que pour la formation d'une liaison covalente,  $\Delta G^{\circ}$  n'est souvent pas très différent de  $U^{\circ}$ . En prenant ce dernier à  $100 RT$  (tableau 2) et en supposant que  $\Delta G^{\circ}$  ne soit pas inférieur à  $90 RT$ , Eq. (4) donne un rapport d'équilibre  $a_A = a_B = e^{-90} = 10^{-39}$ . Cela signifie bien que la réaction serait complète : il ne reste plus rien du composant A, sachant que le nombre d'Avogadro est « seulement »  $6,10^{23}$ .

### Chaleur de réaction

Une réaction ne peut avoir lieu que si  $\Delta G < 0$ . Par rapport à l'équation (31), il a été mentionné que pour la plupart des réactions,  $-\Delta H$  est supérieur à  $T\Delta S$ . Cela implique que pendant la réaction, de la chaleur est produite (la quantité de chaleur de réaction peut être mesurée par calorimétrie). La réaction est alors dite exothermique et pilotée par l'enthalpie. Il existe également des réactions endothermiques, dans lesquelles de la chaleur est consommée ; en d'autres termes,  $\Delta H > 0$ . Étant donné que  $\Delta G$  doit être négatif pour que la réaction se déroule, cela implique que  $T\Delta S > \Delta H$ , et on dit que la réaction est pilotée par l'entropie.

### 4.3. Théories des taux

Pratiquement aucun aliment n'est en équilibre thermodynamique. Nous savons tous que la nourriture est une source d'énergie et que, par exemple, un gramme de glucides produit par oxydation dans l'organisme environ  $17 \text{ kJ}$  (environ  $4 \text{ kcal}$ ). En supposant que la réaction élémentaire soit



on calcule la différence d'énergie de liaison molaire à environ  $30 \times 17 = 500 \text{ kJ. Mol}^{-1} \approx 200RT$ . En insérant cette valeur sous la forme  $\Delta G$  dans l'équation (31), nous arrivons au chiffre immense de  $10^{87}$  pour la constante d'équilibre.

Or ce calcul n'est pas trop précis, et plusieurs affinements doivent être apportés, mais cela ne change pas sensiblement le résultat. Ainsi, la force motrice de l'oxydation par l' $\text{O}_2$  présent dans l'air, par exemple du sucre ordinaire, est très importante ; néanmoins, le sucre ordinaire semble être stable presque indéfiniment. Cela demande clairement une explication, et une tentative sera faite ci-dessous. À cette fin, il est utile de dire d'abord quelques mots sur l'énergie cinétique des molécules.

### 5. Phénomène de transport

Le transport de quantité de mouvement, de chaleur et de masse, ou en termes plus simples, les phénomènes d'écoulement, de convection, de conduction thermique et de diffusion, sont principalement étudiés par les ingénieurs des procédés et, sous certains aspects, également par les rhéologues. Même si ces sujets sont importants pour le technologue alimentaire, ils ne constituent pas le sujet de ce livre. Cependant, certains

concepts de base sont nécessaires dans différents chapitres ; cela inclut des aspects de rhéologie et d'hydrodynamique. De plus, les phénomènes de transport à l'intérieur des aliments solides sont souvent assez complexes.

## 5.1. Débit et viscosité

Les rhéologues étudient ce qui se passe avec un système, qu'il s'agisse d'une quantité de fluide ou d'un morceau de matériau solide, lorsqu'un travail (= énergie mécanique) lui est appliqué. En rappelant que le travail est égal à la force multipliée par la distance, nous arrivons à la définition : la rhéologie est l'étude des relations entre la force agissant sur un matériau, sa déformation concomitante et l'échelle de temps impliquée. Pour garder les relations simples, les rhéologues ont tendance à utiliser la contrainte plutôt que la force ; elle est définie comme la force divisée par la zone sur laquelle elle agit (S.I. unit  $\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$ ).

La contrainte peut être normale, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire au plan sur lequel elle agit, ou tangentielle, c'est-à-dire agissant dans la direction du plan. Bien entendu, des situations intermédiaires se produisent également ; le vecteur de contrainte peut alors être résolu en une composante tangentielle et une composante normale. La déformation implique un ou plusieurs changements dans la distance entre deux points du matériau. La déformation est utilisée plutôt que la déformation ; elle est définie comme la déformation relative, c'est-à-dire le changement de distance (par exemple la longueur d'un spécimen) divisé par la distance d'origine ; c'est donc une quantité sans dimension. Notons au passage que les mots contraints et déformation ont des significations quasiment identiques dans le langage courant, mais qu'ils s'appliquent à des variables fondamentalement différentes en rhéologie.

La notion d'échelle de temps nécessite quelques précisions. Il est généralement défini comme le temps caractéristique nécessaire pour qu'un événement se produise, par exemple une réaction entre deux molécules en collision, la rotation d'une particule dans un champ d'écoulement ou la transformation d'une pâte en miche de pain. En rhéologie, le paramètre caractéristique est la vitesse de déformation, c'est-à-dire la dérivée temporelle de la déformation. Ceci sera discuté plus en détail ci-dessous. La vitesse de déformation est exprimée en secondes réciproques et l'échelle de temps caractéristique lors de la déformation est l'inverse de la vitesse de déformation, plutôt que la durée de l'expérience. Dans de nombreux systèmes, la relation entre contrainte et déformation dépend de la vitesse de déformation.

L'un des principaux problèmes rencontrés lors des travaux rhéologiques est que, dans la plupart des situations, les contraintes et les déformations varient d'un endroit à l'autre. De plus, la vitesse de déformation varie souvent au cours de la déformation. On essaie généralement de faire des expériences de telle manière que des conditions bien définies s'appliquent dans toute l'éprouvette, établissant ainsi les véritables propriétés du matériau, c'est-à-dire des résultats qui ne dépendent pas de la taille ou de la forme de l'éprouvette.

### 5.1.1. Ecoulement

Si une contrainte, aussi légère soit-elle, est appliquée à un fluide, celui-ci s'écoulera. Un fluide peut être un gaz ou un liquide, et nous considérerons principalement des liquides. L'écoulement peut être laminaire ou turbulent. Ce dernier est chaotique, ce qui implique qu'un élément de volume peut à tout moment se déplacer dans n'importe quelle direction, bien que le flux moyen soit dans la même direction. Dans un écoulement laminaire, les lignes aérodynamiques, c'est-à-dire les trajectoires des éléments de petit volume, présentent un motif lisse et régulier.

#### Flux laminaires.

Ceux-ci existent sous plusieurs types, en fonction des contraintes géométriques. Quelques exemples sont présentés dans la figure 10. Une caractéristique importante de l'écoulement laminaire est le gradient de vitesse  $C$ , défini dans la figure. La figure 10a montre un écoulement rotationnel pur (lignes de courant circulaires) ; ici, un élément de volume au centre ne fera que tourner et ne sera pas déplacé (« traduit ») ni déformé. Le taux de rotation est égal au gradient de vitesse. La figure 10 c montre des lignes de courant hyperboliques, un exemple d'écoulement élongationnel (également appelé flux extensionnel).

Un élément de volume au centre sera déformé par allongement, comme le montre la figure 11. Le gradient de vitesse est dans la direction de l'écoulement. Il n'y a pas de rotation. La figure 10b représente ce que l'on appelle un écoulement de cisaillement simple (lignes de courant droites), bien qu'il ne s'agisse pas d'un tel écoulement type de flux simple. Les couches de liquide semblent glisser les unes sur les autres. Un élément de volume est cisailé, comme le montre la figure 9, mais il subit également une rotation (sa diagonale tourne). Le cisaillement simple est un écoulement tournant et le taux de rotation est la moitié du gradient de vitesse. Le gradient est dans une direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement.

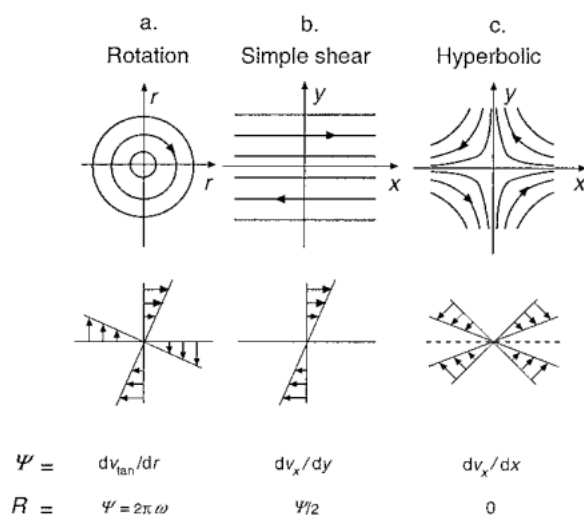


Figure 10: Coupes transversales de trois types d'écoulement laminaire. La rangée supérieure représente les lignes de courant, la rangée inférieure les profils de vitesse. Les écoulements sont bidimensionnels, ce qui

signifie que les configurations restent inchangées selon l'axe  $z$  (perpendiculaire au plan de la figure).  $C =$  gradient de vitesse,  $v =$  vitesse linéaire de l'écoulement,  $R =$  vitesse de rotation,  $\omega =$  fréquence de rotation

La plupart des gens envisagent un simple cisaillement lorsque l'on considère un écoulement laminaire, mais ce n'est pas le type d'écoulement le plus courant. Pour commencer, on trouve généralement des types intermédiaires. Un exemple est le type de flux dans la figure 10a. Au centre, il est purement rotatif, mais en s'éloignant du centre de rotation, c'est-à-dire que lorsque  $r$  augmente, l'écoulement ressemble de plus en plus à un simple cisaillement. De plus, lorsque l'on passe de l'un ou l'autre des axes vers l'extérieur sur la figure 10c, une quantité croissante d'écoulement de cisaillement est introduite.

De plus, la plupart des flux ne sont pas bidimensionnels comme dans la figure 10, où le modèle de flux ne change pas dans la direction  $z$ . Considérons la figure 10c et faites-la pivoter autour d'un des axes : elle représente alors un écoulement axisymétrique. Par rotation autour de l'axe  $x$ , il en résulte un écoulement allongé uniaxial dans la direction  $x$  ; un exemple pratique est l'écoulement à travers un étranglement dans un tube. Par rotation autour de l'axe  $y$ , il en résulte un écoulement d'allongement biaxial dans le plan  $x, z$  ; un exemple pratique consiste à presser le flux entre deux plaques rapprochées. Une sorte d'écoulement allongé est toujours impliquée lorsqu'un liquide est accéléré ou décéléré.

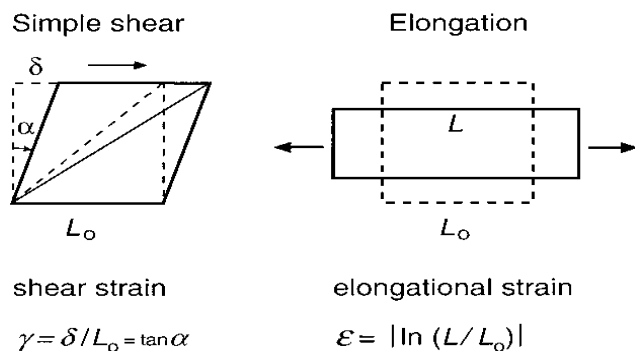


Figure 11: Explication du type de déformation se produisant dans un élément de volume soumis à un simple cisaillement (déformation de cisaillement) ou à un allongement (déformation exprimée en déformation de Hencky).

Un écoulement de cisaillement simple axisymétrique se produit dans un tube cylindrique droit ; cet écoulement dit de Poiseuille est représenté sur la figure 12a plus loin. La figure illustre également un autre point. La vitesse du liquide  $v$  est nulle à la paroi du tube et est maximale au centre, tandis que le gradient de vitesse  $C$  est nul au centre et est maximum à la paroi. C'est plus ou moins le cas dans de nombreux types de flux. La vitesse d'écoulement à la paroi d'un récipient est toujours égale à zéro, du moins pour un liquide newtonien (expliqué ci-dessous).

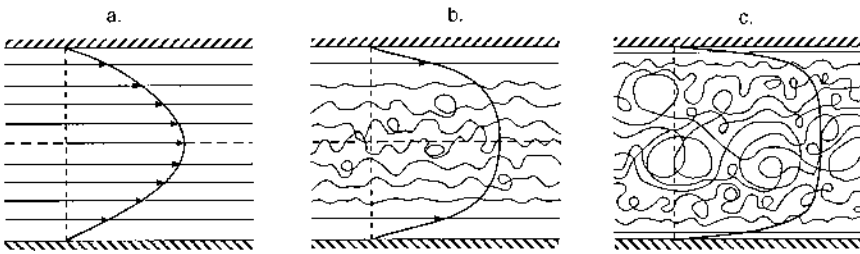


Figure 12: Rationalise le flux à travers un tube. En (a) l'écoulement est laminaire (écoulement de Poiseuille), en (b) et (c) l'écoulement est turbulent. La vitesse d'écoulement moyenne augmente de (a) à (c). En (a) un profil de vitesse est donné, en (b) et (c), des profils de vitesse moyenne. Voir texte..

Un écoulement de cisaillement simple de longue durée à taux de cisaillement constant est souvent approché par l'écoulement de Couette. Le liquide se trouve entre deux cylindres concentriques dont l'un tourne. Si le rapport entre les rayons des cylindres intérieur et extérieur est proche de l'unité,  $C$  est presque constant dans tout l'espace.

La figure 11 illustre les déformations résultant des écoulements de cisaillement et d'allongement. La déformation d'allongement peut être exprimée de différentes manières et la déformation dite d'ingénierie, c'est-à-dire  $(L-L_0)/L_0$ , est souvent utilisée. L'inconvénient est qu'il donne la déformation par rapport à la longueur d'origine, et non par rapport à la longueur au moment de la mesure. Ce dernier est à privilégier, et cette souche dite Hencky ou souche naturelle est donnée sur la figure 11. Pendant l'écoulement, la déformation change et nous avons besoin de connaître la vitesse de déformation, par exemple  $d\gamma/dt$  or  $d\varepsilon/dt$

Ces vitesses de déformation sont toutes deux égales au gradient de vitesse  $\psi$ . (Sauf indication contraire, nous utiliserons le symbole  $\psi$  à la fois pour le gradient de vitesse et pour la vitesse de déformation.)

Lors de l'écoulement d'un fluide, la relation est vraie

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \frac{\eta d\gamma}{dt} \quad \text{Équation 33}$$

où la partie après le deuxième signe égal ne s'applique qu'à un écoulement de cisaillement simple.

Le facteur  $\eta$  est appelé viscosité ou plus précisément cisaillement dynamique viscosité; l'unité S.I. est  $N.m^{-2}.s = Pa.s$ . La viscosité est une mesure de mesure dans laquelle un fluide résiste à l'écoulement (ce que Newton appelle le « manque de glissance»). Pour un liquide dit newtonien,  $\eta$  est indépendant du gradient de vitesse. Liquides purs et solutions de petites molécules virtuellement montrent toujours un comportement newtonien, c'est-à-dire que le gradient de vitesse est proportionnel au stress.

La valeur de la viscosité dépend cependant du type de flux, et sa valeur pour le flux élongationnel ( $\eta_{el}$ ) est toujours supérieure à celle pour écoulement de cisaillement simple ( $\eta_{el}$  ou simplement  $\eta$ ). La relation est donnée par

on a : dans un flux hyperbolique bidimensionnel  $Tr = 2$  ; en axisymétrique uniaxial  
débit  $Tr = 3$  ; en écoulement axisymétrique biaxial  $Tr = 6$ .

Tout écoulement exerce une contrainte de friction ou visqueuse  $ZC$  [voir Eq. (33)] sur le paroi du récipient dans lequel le liquide s'écoule ou sur les particules présentes dans le liquide. Cela a plusieurs conséquences, la plus simple étant que les particules se déplacent avec le liquide ; d'autres sont illustrés dans la figure 13, qui s'applique à écoulement de cisaillement simple. Une sphère solide tourne, comme mentionné. Anisométrique solide les particules tournent également, mais pas à une vitesse complètement constante. Un allongé la particule tournera plus lentement lorsqu'elle est orientée dans la direction de l'écoulement que lorsqu'il est dans une direction perpendiculaire. Cela signifie que de telles particules apparaissent sur en moyenne une certaine préférence pour l'orientation dans le sens de l'écoulement, bien que ils continuent de tourner.

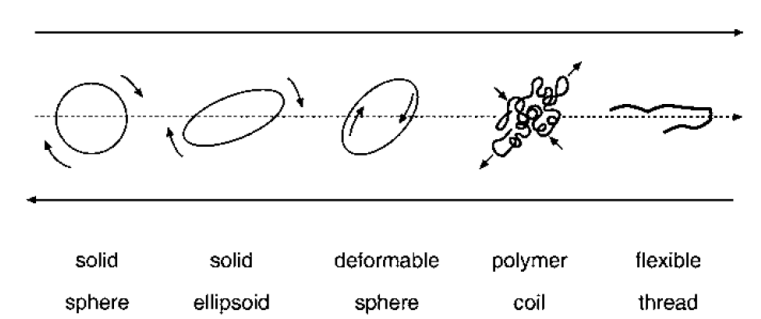


Figure 13: Mouvement des particules dans un écoulement de cisaillement simple. Les flèches indiquent le sens d'écoulement par rapport aux particules. Dans le plan central, la vitesse d'écoulement est nulle ou, en d'autres termes, le système de coordonnées se déplace avec le centre géométrique de la particule. Voir texte.

Un long fil flexible a tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement mais périodiquement se plie (comme illustré) et s'étire à nouveau. Dans un écoulement élongationnel de même gradient de vitesse, les contraintes visqueuses sont plus grandes : voir Éq. (34). Les particules solides anisométriques s'alignent dans le direction du flux ; les particules flexibles deviennent étendues, c'est-à-dire anisométriques, et aligné. Les particules proches les unes des autres se séparent les unes des autres, alors qu'ils peuvent rester ensemble dans un simple écoulement de cisaillement : un doublé de sphères continue ensuite à tourner comme une particule en forme d'haltère.

### 5.1.3. Viscosité

Les molécules dans un fluide subissent un mouvement brownien ou thermique continu et ont donc de l'énergie cinétique. Lorsque le fluide s'écoule, ils disposent d'une énergie cinétique supplémentaire et, en raison du gradient de vitesse, cette énergie varie d'un endroit à l'autre. En envisageant un simple écoulement de cisaillement, les couches adjacentes ont une vitesse différente. Au cours d'un tel flux, certaines molécules se déplaceront par mouvement brownien d'une couche à une autre, c'est-à-dire à une vitesse différente ; une telle

molécule est ainsi accélérée ou décélérée. Cela implique qu'une (petite) partie de l'énergie cinétique liée à l'écoulement est perdue et convertie en chaleur. C'est l'explication classique de la viscosité des gaz. La théorie prédit que la viscosité d'un gaz augmente avec la température (voir tableau 3) et est pratiquement indépendante de la pression. Aucune de ces deux prédictions n'est vraie pour les liquides. L'explication de la viscosité d'un liquide implique d'autres facteurs et a de nombreuses

Tableau 3 : Viscosité de certains fluides et solutions

| Material           | Temperature<br>(°C) | $\eta$ | $(\eta/p)^a$       |     |
|--------------------|---------------------|--------|--------------------|-----|
|                    |                     | mPa.S  | mm <sup>2</sup> /s |     |
| Gases              |                     |        |                    |     |
| Dry air            | 20                  | 0.018  | 15                 |     |
|                    | 70                  | 0.021  | 20                 |     |
| Liquids            |                     |        |                    |     |
| Water              | 0                   | 1.79   | 1.79               |     |
|                    | 20                  | 1.00   | 1.00               |     |
|                    | 40                  | 0.65   | 0.66               |     |
|                    | 100                 | 0.28   | 0.29               |     |
| Diethyl ether      | 20                  | 0.23   | 0.32               |     |
| Ethanol            | 20                  | 1.20   | 1.53               |     |
| Glycerol           | 20                  | 1760   | 1400               |     |
| n-Pentane          | 20                  | 0.24   | 0.38               |     |
| n-Decane           | 20                  | 0.92   | 1.26               |     |
| n-Hexadecane       | 20                  | 3.34   | 4.32               |     |
|                    | Triglyceride oil    | 10     | 125                | 135 |
|                    |                     | 20     | 75                 | 82  |
|                    |                     | 40     | 33                 | 37  |
| 90                 |                     | 8      | 9                  |     |
| Aqueous solutions, |                     |        |                    |     |
| 20% Ethanol        | 20                  | 2.14   | 2.21               |     |
| Glycerol           | 20                  | 1.73   | 1.66               |     |
| Glucose            | 20                  | 1.90   | 1.76               |     |
| Sucrose            | 20                  | 1.94   | 1.80               |     |

|                         |    |      |      |
|-------------------------|----|------|------|
| KCl                     | 20 | 1.01 | 0.89 |
| NaCl                    | 20 | 1.55 | 1.35 |
| Calculated <sup>b</sup> | 20 | 1.82 |      |

Le tableau 3 donne également des exemples de viscosité de certaines solutions aqueuses. Il On voit que la plupart des solutés augmentent la viscosité, bien que l'augmentation soit assez importante. etit pour KCl. Une solution aqueuse d'éthanol à 20 % présente un effet nettement viscosité plus élevée que chacun des liquides purs ; cela doit être lié au contraction - d'où une diminution du volume libre - se produisant lors du mélange de les deux liquides. Pour trouver des solutions, il est également utile d'examiner les effets de particules dispersées (ou molécules).

### Dispersions

Lorsque des particules sont ajoutées à un liquide, la viscosité augmente. A proximité d'une particule, l'écoulement est perturbé, ce qui provoque une augmentation locale du gradient de vitesse  $\eta\Psi$ . Étant donné que le taux de dissipation d'énergie dû au flux est égal à  $\eta\Psi^2$ , davantage d'énergie est dissipée, ce qui se manifeste par une augmentation de la viscosité macroscopique. La viscosité « microscopique », telle que perçue par les particules, reste celle du solvant (liquide pur)  $\eta_s$ . Pour les dispersions très diluées de particules sphériques solides, dérivé d'Einstein une relation très simple.

$$\eta = \eta_s(1 + 2.5\varphi) \quad \text{Equation 35}$$

Notez que seule la fraction volumique  $\varphi$  des particules, et non leur taille, affecte la viscosité (à condition que la taille soit nettement supérieure à celle des molécules de solvant). Si la fraction volumique devient supérieure à environ 0,01, les perturbations d'écoulement provoquées par les particules commencent à se chevaucher. Par conséquent, la viscosité augmente davantage avec  $\varphi$  que ne le prédit l'équation 35. Ceci est illustré sur la figure 13. Les particules elles-mêmes ressentent désormais également une contrainte plus importante, car le gradient de vitesse local est augmenté.

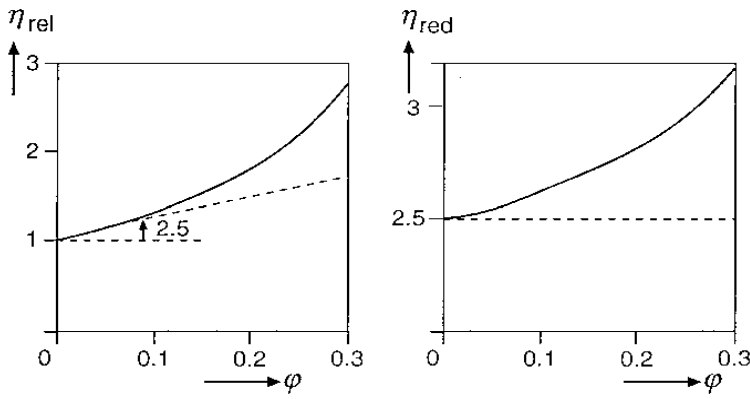


Figure 14: Exemple de l'effet de la concentration sur la viscosité. La viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ) et la viscosité réduite  $\eta_{red}$  des dispersions de particules sphériques sont données en fonction de la fraction volumique ( $\phi$ )

Différentes quantités sont utilisées en fonction de la viscosité des dispersions :

viscosité relative:  $\eta_{rel} \equiv \frac{\eta}{\eta_s}$  Équation 36

viscosité spécifique:  $\eta_{sp} \equiv \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1$  Équation 37

viscosité réduite:  $\eta_{red} \equiv \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \frac{1}{c} \eta_{sp}$  Équation 38

viscosité intrinsèque:  $[\eta] \equiv \frac{\eta^2}{I} \left( \frac{qc}{q\eta} \right)^{c=0} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{c \rightarrow 0}{[\eta]_{c=0}} \eta^{leq}$  Équation 39

où  $c$  signifie concentration. Notez que pour  $c = 0$ , l'insertion de l'Eq. (35) dans (39) donne la viscosité intrinsèque  $[\eta] = 2,5$ . Pour les autres systèmes, d'autres valeurs de  $[\eta]$  sont observées (voir ci-dessous) ;  $[\eta]$  est une mesure de la capacité d'une substance à augmenter sa viscosité. Souvent, la concentration de la substance est donnée, par exemple, en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , plutôt qu'en fraction volumique, ce qui implique que  $\eta$  rouge et ne sont pas sans dimension mais sont exprimés en unités de concentration réciproques.

### Dispersions concentrées.

Pour la viscosité des systèmes peu dilués, l'équation de Krieger – Dougherty est souvent utile. Ça lit

$$\eta = \eta_s \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{-[\eta]\phi_{\max}}$$

Equation 40

Ici,  $\phi_{\max}$  représente la fraction volumique maximale (densité de tassement) que peuvent atteindre les particules dispersées. À cette valeur, la viscosité devient infinie (aucun écoulement n'est possible). Pour un empilement aléatoire de sphères monodisperses,  $\phi_{\max} \approx 0,65$ . Pour les systèmes polydisperses, sa valeur peut être sensiblement plus élevée. Il convient de noter que la taille des particules devient alors une variable, mais c'est sa dispersion (par exemple, l'écart-type relatif) plutôt que sa moyenne qui est déterminante.

L'équation 40 est rigoureuse pour les sphères dures en l'absence de forces d'interaction colloïdale, où  $[\eta]= 2,5$  ; dans la limite de  $\mathcal{Q}\rightarrow 0$ , il est égal à l'équation d'Einstein 35. Certains résultats calculés sont présentés dans la figure 15. Un aspect important est qu'une petite augmentation donnée de  $\mathcal{Q}$  ne donne qu'une augmentation limitée de la viscosité si  $\mathcal{Q}$  est relativement faible, mais s'il est proche de  $\mathcal{Q}_{max}$ , l'augmentation de  $\eta$  est importante. Pour les dispersions d'autres types de particules, l'équation de Krieger-Dougherty n'est pas tout à fait exacte, mais elle reste utile, à condition que  $[\eta]$  soit déterminé expérimentalement (puisque'il ne peut généralement pas être prédit avec précision). Cependant, pour les particules déformables Eq. (40) prédit des valeurs nettement trop élevées si  $\eta$  est assez proche de  $\mathcal{Q}_{max}$  ; pour les particules anisométriques rigides,  $\eta$  est sous-estimé à un  $\mathcal{Q}$  élevé.

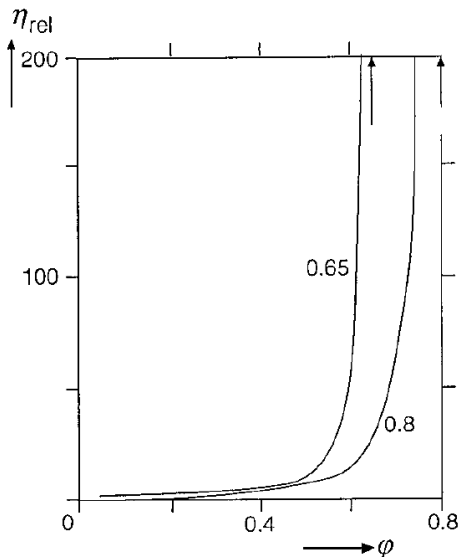


Figure 15: Viscosité relative ( $\eta_{rel}$ ) en fonction de la fraction volumique des particules sphériques ( $\mathcal{Q}$ ) selon l'équation. (40), pour deux valeurs de  $\mathcal{Q}_{max}$ , indiquées à proximité des courbes.

### Viscosité intrinsèque

Le tableau 3 donne quelques valeurs de viscosité de solutions à 20 % ; on voit que pour certains solutés neutres, le résultat ne diffère pas beaucoup de ce qui est calculé par l'équation (40) avec  $[\eta]=2,5$ . Cela suggère que l'équation d'Einstein (35) peut raisonnablement s'appliquer aux particules de taille moléculaire. Cependant, l'accord est loin d'être parfait et plusieurs facteurs peuvent faire en sorte que  $[\eta]$  s'écarte nettement de la valeur 2,5, qui est généralement plus grande. Certaines variables suivent.

#### 1. Forme des particules

Dans les émulsions, les particules ont tendance à être presque parfaitement sphériques, mais dans d'autres dispersions alimentaires, elles sont sphériques.

Les particules sont l'exception plutôt que la règle. Dans un écoulement de cisaillement, les particules tournent (voir Figure 12). Cela signifie qu'ils balayent un volume plus important pendant la rotation qu'une sphère de même volume net. En d'autres termes, la fraction volumique effective des particules est augmentée. Ceci est plus fortement vrai pour les ellipsoïdes ou les bâtonnets allongés (en forme de cigare) que pour les ellipsoïdes ou les plaquettes aplatis (en forme de disque). L'effet augmente avec l'augmentation de l'anisométrie. Les

particules ayant une surface irrégulière ou bosselée présentent également une différence entre le volume effectif et le volume net.

## **2. Forces d'interaction colloïdale entre particules**

Si les particules se repoussent, la viscosité augmente toujours, sauf pour les très petits  $\Phi$  ; cela signifie que  $\eta$  est généralement affecté mais que  $[\eta]$  ne l'est pas. Une faible attraction mutuelle a également tendance à augmenter quelque peu  $\eta$ , mais si l'attraction est suffisamment forte pour provoquer l'agrégation des particules,  $[\eta]$  peut être considérablement améliorée : les agrégats ont tendance à renfermer beaucoup de solvant, ce qui signifie que l'efficacité  $\Phi$  est considérablement augmentée.

## **3. Gonflement**

La figure 12 représente schématiquement une molécule de polymère enroulée et illustre qu'une telle « particule » renferme une grande quantité de solvant (bien que le solvant enfermé ne soit pas complètement immobilisé. Ceci est comparable au piégeage du solvant dans les agrégats mentionné ci-dessus. Les molécules de protéines contiennent toujours de l'eau, c'est-à-dire sont « gonflées ».

## **4. La taille des particules**

La taille des particules anisométriques a un effet. Les petites particules présentent une diffusion rotationnelle, et celle-ci est plus rapide pour une particule plus petite. Cela affecte l'orientation moyenne des particules, d'où l'augmentation de la viscosité due à l'anisométrie. Des particules plus petites donneraient donc une viscosité plus élevée. Le facteur 2 peut également entrer en jeu : plus les particules sont petites pour une valeur donnée de  $\Phi$ , plus la distance interparticulaire est faible et plus l'effet de l'interaction répulsive peut être important. D'autre part, les forces attractives ont tendance à avoir un effet plus faible sur les petites particules.

L'ampleur de la plupart des effets mentionnés dépend également du type de flux. Dans un écoulement allongé, par exemple, les particules en forme de bâtonnets peuvent obtenir une orientation parallèle dans la direction de l'écoulement, ce qui tend à diminuer l'augmentation de viscosité provoquée par les particules. En écoulement turbulent, les relations sont plus compliquées. Diminution du taux de déformation. Pour un liquide newtonien,  $\eta$  est indépendant de l'ampleur de la contrainte ou du gradient de vitesse appliqué. Mais dans de nombreux cas, ce n'est pas le cas et la viscosité dépend de la vitesse.

## **Diminution du taux de déformation**

Pour un liquide newtonien,  $\eta$  est indépendant de l'ampleur de la contrainte ou du gradient de vitesse appliqué. Cependant, dans de nombreux cas, ce n'est pas le cas et la viscosité dépend du gradient de vitesse (ou vitesse de déformation) appliqué ou de la contrainte appliquée. Le rapport entre la contrainte et la vitesse de déformation est alors appelé viscosité apparente, symbole  $\eta_a$ . Dans la plupart des cas,  $\eta_a$  diminue avec l'augmentation de la valeur de  $\sigma$  ou  $\psi$ , comme l'illustre la figure 15. De tels liquides sont communément

appelés amincissement par cisaillement, mais l'amincissement par vitesse de déformation est un meilleur terme.

Premièrement, la dépendance de la viscosité sur le gradient de vitesse ne se limite pas à l'écoulement par cisaillement ; cela se produit également dans les écoulements allongés.

Deuxièmement, un matériau peut devenir plus résistant à la déformation à mesure que la contrainte exercée sur lui augmente - un phénomène appelé écoulement - tandis qu'en même temps la valeur de  $\eta_a$  diminue avec l'augmentation de la valeur  $\dot{\gamma}$  (à la même déformation), ce qui signifie que le matériau est amincissement du taux de déformation. Certaines pâtes et pâtes à frire présentent une telle combinaison de propriétés.

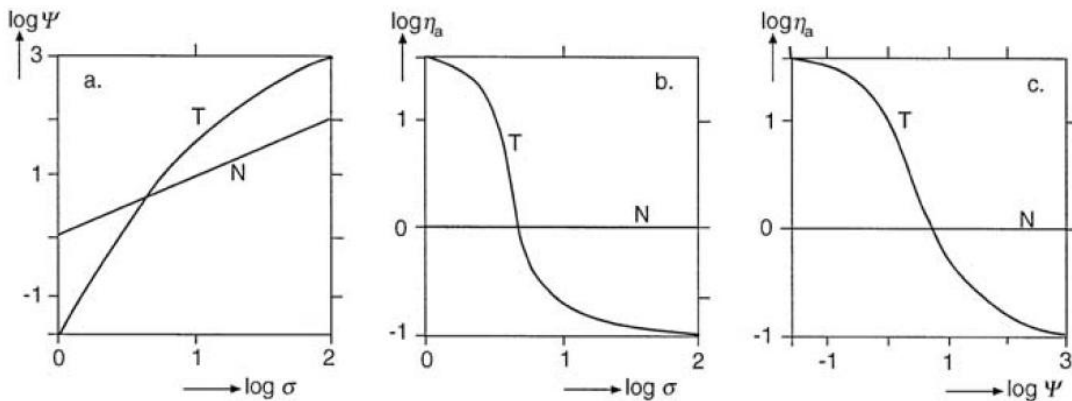


Figure 16: Exemples de relations entre la vitesse de déformation ( $\dot{\gamma}$ , en  $s^{-1}$ ), la contrainte ( $\sigma$  en  $Pa$ ) et la viscosité (apparente) ( $\eta_a$  en  $Pa.s$ ) dans l'écoulement d'un liquide newtonien (N) et une montrant une assez forte amincissement du taux de déformation (T); échelles logarithmiques. Notez que la majeure partie de la diminution de  $\eta_a$  se produit sur environ une décennie en  $s$  et sur environ trois décennies en  $\dot{\gamma}$ .

### Thixotropie

Dans la plupart des systèmes, ce dernier effet n'est pas directement réversible : à vitesse de déformation constante,  $\eta_a$  a tendance à diminuer avec le temps, et il augmente à nouveau progressivement lorsque l'écoulement est arrêté (des agrégats se forment alors à nouveau). Un tel comportement est appelé thixotropie. De nombreux aliments liquides épais sont thixotropes ; un bon exemple est le ketchup aux tomates. Pour de tels systèmes, la viscosité apparente observée dépendra non seulement du taux de cisaillement appliqué mais également du temps pendant lequel elle est cisailée. De plus, l'agitation appliquée à l'échantillon avant la mesure peut avoir nettement diminué la viscosité apparente, en particulier lorsqu'elle est mesurée à faible vitesse de déformation.

### Exercice

Considérons (a) une émulsion huile dans eau de gouttelettes monodispersées,  $\phi_{\text{huile}} = 0,6$  ; et (b) la même émulsion mais à  $\phi_{\text{huile}} = 0,5$ , à laquelle une quantité d'une protéine globulaire a été ajoutée à  $\phi_{\text{protéine}} = 0,2$ . Quel système aurait la viscosité la plus élevée ?

### 5.1.3. Viscoélasticité

La figure 17 illustre ce qui peut se produire lorsqu'une quantité de matériau est soumise à une contrainte donnée pendant un certain temps. Imaginez, par exemple, un cube de fromage sur lequel un poids est posé et retiré après un certain temps. En (a), la relation contrainte-temps appliquée est montrée, et en (b), nous voyons la réponse d'un matériau purement élastique. Le matériau se déforme instantanément lors de l'application de la contrainte et reprend instantanément sa forme initiale.

**Note :** En fait, une déformation instantanée ne peut pas se produire ; en pratique le taux de déformation correspond à la vitesse du son dans le matériau, souvent de l'ordre du  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le matériau possède ainsi une parfaite « mémoire » de sa forme originale. L'énergie appliquée pour réaliser la déformation n'est pas dissipée mais stockée : dès la suppression de la contrainte, l'énergie stockée est récupérée. Le rapport entre la contrainte et la déformation est appelé module. Sur la figure 17c, nous voyons ce qui se passe avec un matériau purement visqueux, c'est-à-dire un liquide newtonien. Dès qu'une contrainte est appliquée, elle commence à s'écouler, et après suppression de la contrainte, l'écoulement s'arrête et la déformation obtenue demeure. Le liquide n'a aucune mémoire de sa forme originale et l'énergie appliquée pour provoquer son écoulement est dissipée en chaleur.

Sur la figure 17d, un comportement intermédiaire, dit viscoélastique, est représenté ; une telle relation est souvent appelée courbe de fluage, et la valeur de la déformation en fonction du temps sur la contrainte appliquée est appelée conformité au fluage. Lors de l'application de la contrainte, le matériau se déforme d'abord élastiquement, c'est-à-dire « instantanément », mais ensuite il commence à se déformer avec le temps. Après un certain temps, le matériau présente ainsi un écoulement ; pour certains matériaux, la déformation peut même augmenter linéairement avec le temps (comme illustré). Lorsque la contrainte est relâchée, le matériau perd instantanément une partie de sa déformation (on parle alors de reprise élastique), puis la déformation diminue de plus en plus lentement (élasticité retardée), jusqu'à obtenir une valeur constante. Une partie de la déformation est ainsi permanente et visqueuse. Le matériau a une certaine mémoire de sa forme originale mais a tendance à « l'oublier » davantage avec le temps.

Il convient de noter que le comportement viscoélastique varie considérablement selon les matériaux. Les grandeurs du module élastique instantané, de la viscosité apparente et de la récupération élastique, et surtout les échelles de temps impliquées, varient considérablement. Certaines substances viscoélastiques, comme le fromage, semblent à première vue solides, mais on observe qu'elles s'écoulent sur des échelles de temps plus longues. D'autres, comme le blanc d'œuf, semblent être liquides mais montrent de l'élasticité en y regardant de plus près. Une inspection plus approfondie peut impliquer une accélération soudaine du liquide, par exemple en faisant tourner rapidement le béccher qui le contient. Si le liquide présente alors un comportement oscillatoire, mieux visible dans le mouvement de quelques bulles d'air ou de petites particules enfermées, il possède également une propriété élastique.

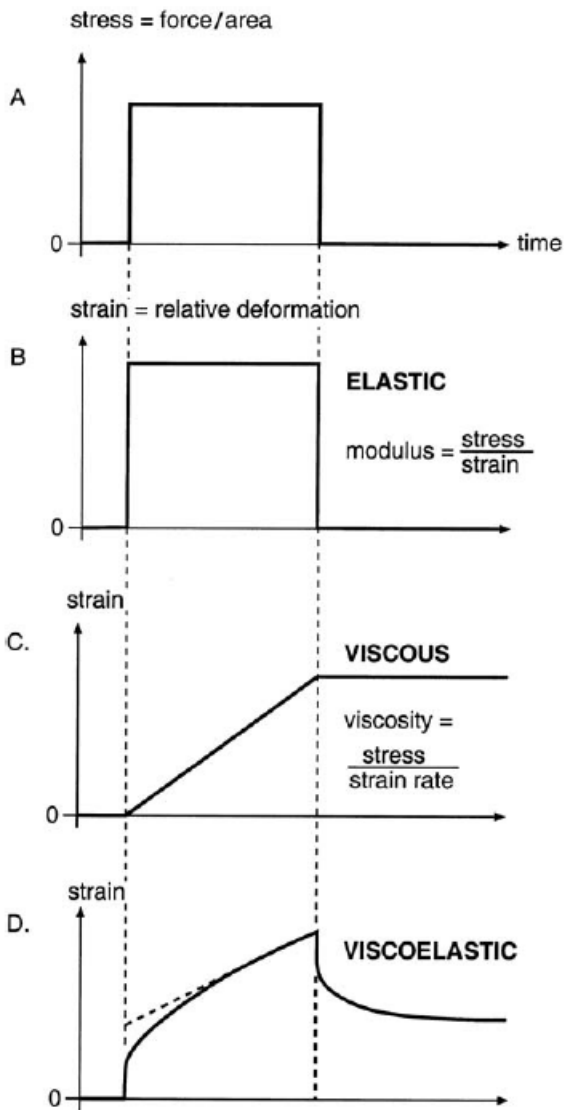


Figure 17: Différents types de comportement d'un matériau sous contrainte. (a) Contrainte appliquée en fonction du temps. (b) Déformation résultante en fonction du temps pour un corps purement élastique matériel. (c) Idem, pour un liquide newtonien. (d) Idem, pour un matériau viscoélastique.

Un tel liquide viscoélastique ou à mémoire est un autre exemple de liquide non newtonien. Presque tous les liquides viscoélastiques s'amincissent également à la vitesse de déformation, mais tous les liquides s'amincissant à la vitesse de déformation ne présentent pas une élasticité significative. La déformation peut, bien sûr, se faire en cisaillement ou en élongation, etc. Cependant, pour les liquides viscoélastiques, les rapports de Trouton sont plus élevés, souvent beaucoup plus élevés, que ceux obtenus pour les liquides newtoniens. Cela signifie qu'il est difficile d'atteindre un taux d'élongation élevé pendant l'écoulement d'un liquide non newtonien ayant un comportement fortement élastique.

## 5.2 Diffusion

La diffusion est causée par le mouvement thermique des molécules (et des petites particules). Les molécules (ou particules) peuvent tourner et se déplacer. Cette section sera limitée à la diffusion transrationnelle dans les liquides.

### 5.2.1 Mouvement brownien

Lorsqu'on observe une dispersion diluée de petites particules (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ) au microscope, on observe – comme l'a décrit à l'origine Brown – que les particules présentent un mouvement irrégulier. S'il n'y a pas de convection, chaque particule effectue une marche aléatoire, ce qui implique qu'elle modifie très fréquemment la direction et la vitesse de son mouvement ; le changement de direction est complètement aléatoire, celui de vitesse dans certaines limites.

Ce mouvement brownien est illustré sur la **figure 18**. La figure donne la projection sur un plan des positions d'une particule à intervalles de temps réguliers, reliées par des lignes droites. Les positions à des intervalles de temps 10 fois plus courts sont également indiquées, et on voit que les lignes droites sur la figure de gauche se transforment en chemins qui ressemblent à la trajectoire totale à gauche, bien qu'à une échelle plus petite. L'allure moyenne du mouvement brownien est donc indépendante de la longueur du pas de temps considéré, sauf si ce dernier est extrêmement court. En réalité, les particules peuvent changer de position, disons,  $10^6$  fois par seconde.

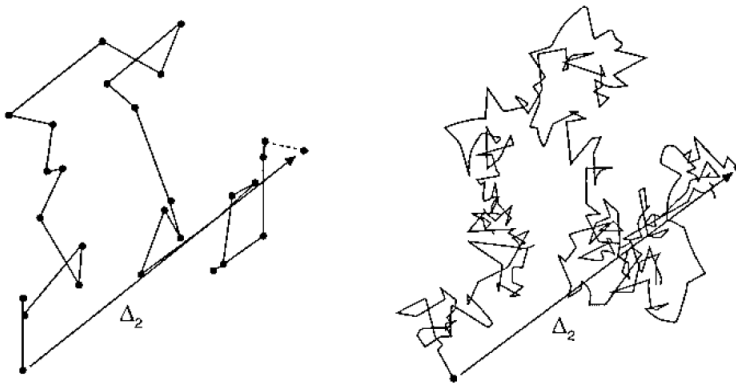


Figure 18: Mouvement brownien. Projection sur un plan de la trajectoire d'une particule gamboge, prise d'observations à intervalles de temps constants. Le côté droit montre la même trajectoire, mais l'intervalle de temps est 10 fois plus court que le côté gauche. Après observations de Perrin.

C'est-à-dire la moyenne des distances parcourues par un grand nombre de points identiques molécules - le déplacement linéaire  $x$  d'une molécule est nul (si aucun flux se produit), mais la moyenne de  $x^2$  est finie, et Einstein en a déduit que la moyenne racine-la distance carrée parcourue dans une direction donnée,  $D_1$ , suivra la relation

$$\Delta_1 \equiv \langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt} \quad \text{Équation 41}$$

où  $t$  est le temps, mais avec une variation statistique significative. C'est possible à noter que l'équation considère la valeur absolue de la distance dans une direction donnée, c'est-à-dire la projection de la distance réelle

parcourue sur une ligne droite ligne d'orientation donnée (unidimensionnelle). La projection sur un plan donné (bidimensionnel), comme dans la figure 17 donne

$$\Delta_2 = \sqrt{2} \cdot \Delta_1, \text{ et le complet distance parcourue en trois dimensions}$$

$$\Delta_3 = \sqrt{3} \cdot \Delta_1.$$

La constante de proportionnalité D est appelée coefficient de diffusion (S.I. unité  $\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ ). Einstein a également déduit que  $D = k_B T / f$ , et en prenant la formule de Stokes expression du facteur de frottement  $f$  pour les sphères, la relation devient

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s r} \quad \text{Équation 42}$$

Où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant et r est le rayon de la molécule ou particule. Pour les espèces non sphériques, nous avons besoin du rayon hydrodynamique, qui la plupart doivent être déterminés expérimentalement.

Il découle des équations (41) et (42) qu'une grosse molécule ou particule se déplacera sur des distances plus petites, c'est-à-dire, diffusera à un rythme plus lent qu'un petit un, bien que le schéma du mouvement soit le même. Pour visible particules, éq. (41) peut être vérifié par observation microscopique, et il est trouvé exact. Quelques valeurs pour le coefficient de diffusion et pour la moyenne les distances carrées parcourues sont indiquées dans le tableau 3.

### Question

Pouvez-vous calculer à partir des valeurs données dans ce chapitre le rayon hydrodynamique d'un molécule de saccharose ?

Tableau 4: Coefficients de diffusion (D) de certaines molécules et Particules dans l'eau à température ambiante et temps nécessaire pour Ces espèces se diffusent sur différentes distances dans un temps donné Direction, D1

| Species                       | D<br>$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | Diffusion time for D1 = |       |       |     |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------|-------|-----|
|                               |                                       | 10nm                    | 1mm   | 0.1mm | 1cm |
| Water                         | $1.7 \cdot 10^9$                      | 0.03ms                  | 0.3ms | 3s    | 8h  |
| Sucrose                       | $4.7 \cdot 10^{10}$                   | 0.1ms                   | 1ms   | 11s   | 30h |
| Serum albumin                 | $6.1 \cdot 10^{11}$                   | 0.8ms                   | 8ms   | 82s   | 10d |
| Emulsion droplet <sup>a</sup> | $4.2 \cdot 10^{13}$                   | 0.1ms                   | 1s    | 3h    | 4y  |

<sup>a</sup>Diameter 1mm.\*

### 5.2.2 Diffusion de masse

Jusqu'à présent, nous avons supposé que toutes les molécules et particules étaient réparties au hasard dans le volume disponible. Si deux substances (ou plus) sont présentes, par exemple un soluté et un solvant, des différences de concentration peuvent apparaître pour un certain nombre de raisons. Si c'est le cas, le mouvement thermique fait que les molécules atteignent une distribution (plus) aléatoire, c'est-à-dire que les différences de concentration finiront par disparaître, sauf sur de très petites distances. Le processus est donc régi par l'entropie. La vitesse à laquelle il se produit est généralement décrite par les lois de Fick. La première loi de Fick postule que le taux de transport par diffusion est proportionnel au gradient de concentration selon la formule

$$\frac{dm}{dt} = -DA \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \text{ Equation 43}$$

où  $dm$  représente la quantité de soluté transportée dans la direction  $x$  à travers la surface  $A$  d'une section transversale perpendiculaire à  $x$ . La quantité  $m$  peut être exprimée dans n'importe quelle unité de matière, et la concentration  $c$  doit être exprimée dans les mêmes unités par unité de volume. À partir de l'équation (43), on peut déduire la deuxième loi de Fick, qui donne la variation de  $c$  en fonction du temps en tout point, selon le gradient de concentration local.

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t \text{ Equation 44}$$

Profils de transport de masse totale et de concentration en fonction du temps peut être obtenu à partir de ces équations différentielles. La solution grandement dépend des conditions aux limites, c'est-à-dire des contraintes géométriques. Pour le cas assez simple d'une diffusion à travers une surface plane infinie, d'un côté de laquelle une concentration constante  $c_1$  est maintenue, alors que de l'autre côté initialement  $c = 0$ , la quantité de masse transportée est donnée par

$$m = 2Ac_1 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \text{ Equation 45}$$

La concentration en fonction de la distance  $x$  à la surface est alors donné par

$$c(x) = c_1(1 - \operatorname{erf} y) = c_1 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) dz \right]$$
$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \text{ Equation 46}$$

où  $z$  est une variable d'intégration ;  $\operatorname{erf} y$ , la fonction d'erreur, est tabulée dans l'annexe J. Certains résultats sont illustrés dans la figure 17, qui donne également la distance  $x_0$  sur laquelle la différence de concentration

initiale est précisément divisée par deux. Il ressort de l'équation (46) que la relation avec le temps nécessaire pour que cela se produise, le temps de division par deux  $t_{0.5}$ , est donnée par

$$(x')^2 \approx Dt_{0.5} \quad \text{Equation 47}$$

Cette équation est très utile. Bien qu'elle ne soit souvent qu'approximativement correcte, parce que les conditions aux limites ne sont pas entièrement remplies, elle donne l'ordre de grandeur des échelles de temps ou de distance avec lesquelles il faut compter. Pour de nombreuses molécules dans l'eau,  $D$  est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cela donne pour  $x' = 1 \text{ mm}$  un temps de réduction de moitié de 10 ms ; pour 1 cm, c'est  $10^4 \text{ s}$  ou environ 17 min, et pour 1 m, c'est  $10^{10} \text{ s}$  soit environ 300 ans. Lorsqu'on met un morceau de sucre dans une tasse de thé, et s'il n'y avait pas de transport convectif du sucre en dissolution, il faudrait plusieurs fois plus de temps pour que le sucre se dissolve.  $t_{0.5}$ , i.e., plusieurs mois, avant que le sucre ne soit plus ou moins uniformément réparti.

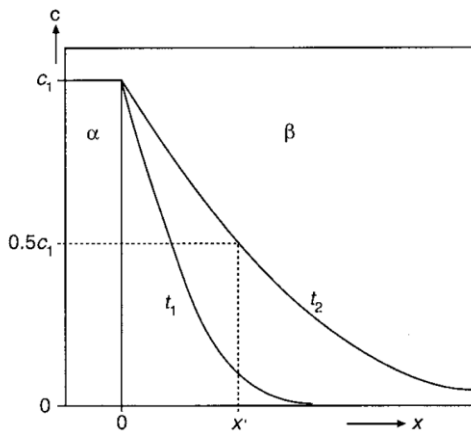


Figure 19 : La concentration  $\delta c_P$  en fonction de la distance  $\delta x_P$  lorsqu'un soluté diffuse d'un liquide a dans un matériau b, donnée pour deux temps après le début de la diffusion, où  $t_2 \approx 66t_1$ . La quantité de a est considérée comme infinie et le liquide a reste idéalement mélangé.

### 5.2.3 Transfert de chaleur

S'il existe un gradient de température dans un liquide - et ceci est également valable pour un solide - le mouvement de chaleur des molécules fera en sorte que la température devienne égale partout ; après tout, la température est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules, et les molécules entrent en collision les unes avec les autres, transférant ainsi de l'élan et aplanissant ainsi les différences de température. Cette diffusion de la chaleur (ou conduction) se déroule de la même manière que la diffusion de la masse. Le coefficient de diffusion de la chaleur  $D_H$  est généralement appelé diffusivité thermique. Les équations (43), (45) et (46) restent valables en remplaçant  $c$  par  $T$ . Pour le transport de la chaleur, il faut utiliser la quantité de chaleur par unité de volume (la quantité de chaleur par unité de volume),  $\rho c_p T$ , au lieu de la concentration (quantité de masse par unité de volume). Ainsi, la première équation de Fick est transformée en équation de Fourier

$$\frac{dq}{dt} = -D_{HA} \left( \frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial x} \right)_t = -\lambda A \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_t$$

$$\lambda = D_{HA} \rho c_p$$

Equation 48

où q est la quantité de chaleur (J), l la conductivité thermique (W.K-1 .m-1), r la densité de masse (kg.m-3), et cp la chaleur spécifique à pression constante (J.kg-1 .K-1). Les équations de diffusion de la chaleur s'appliquent également aux solides, étant donné que le transfert de quantité de mouvement entre les molécules d'un solide est à peu près aussi fréquent que dans les liquides.

DH est égal à environ 10-7 m2 .s-1 ; pour la plupart des composants alimentaires, cette valeur est correcte à un facteur de deux près. Pour les matériaux cristallins, la valeur tend à être plus élevée que pour un liquide, et la glace a même un DH≈10-6 m2.s-1 (la plupart des métaux se situent dans la plage 10-5-10-4). Comme le coefficient de diffusion de la masse est presque toujours < 10-9 m2.s-1, la diffusion de la chaleur est au moins 100 fois plus rapide que la diffusion de la masse. La chaleur peut également être transférée par d'autres mécanismes. Le moyen le plus courant est la convection, où les masses froides et chaudes d'un liquide sont mélangées, de sorte que la diffusion de la chaleur n'est nécessaire que sur de très petites distances ; le taux de transfert est ainsi considérablement amélioré. La chaleur peut être transportée par rayonnement d'une surface chaude à une surface froide, lorsque les deux surfaces sont séparées par une phase gazeuse ou par le vide. Nous ne discuterons pas de la théorie, mais nous nous contenterons de mentionner que le taux de transfert est proportionnel à,

$$(T_1^4 - T_2^4)$$

Equation 49

où T1 et T2 sont les températures (absolues) des deux surfaces. Un autre mécanisme est le transfert de chaleur par distillation. Il est illustré par le transport de chaleur dans une niche de pain pendant la cuisson. L'application de l'équation (47) avec x= 4 cm et DH =10-7 m2.s-1 donne un temps de diffusion de la chaleur au centre du pain d'environ 4 heures, ce qui est beaucoup trop long. La viscosité de la pâte est beaucoup trop élevée pour permettre une convection significative. Cependant, la pâte contient une fraction volumique élevée (environ 0,8) de cellules gazeuses assez grandes, contenant pour la plupart du CO2, et dans ces cellules la convection est possible. La valeur du cp du gaz est trop faible pour permettre le transport d'une quantité suffisante de chaleur, mais l'eau s'évaporerait du côté chaud d'une cellule gazeuse (consommant de la chaleur) et se condenserait du côté froid (cédant de la chaleur). De cette manière, une quantité suffisante de chaleur peut être transportée. Cela implique que la masse est également transportée ; en effet, la teneur en eau au centre d'un pain fraîchement cuit est supérieure d'environ 4 % à celle de la couche extérieure. (Cette différence est en fait l'un des signes de qualité du pain frais ; elle disparaît - par distillation et diffusion - lorsque le pain est conservé pendant un jour ou deux dans un sac en plastique).

### 5.3. Transport dans les matériaux composites

Un aliment liquide dont la viscosité n'est pas très élevée peut être agité pour accélérer le transport de la chaleur ou de la masse. Même s'il contient des particules dispersées, celles-ci sont pour la plupart suffisamment petites pour permettre une diffusion rapide à l'intérieur ou à l'extérieur (cf. tableau 4). Toutefois, de nombreux aliments sont solides et certains contiennent même beaucoup d'eau (les concombres, par exemple, contiennent environ 97 % d'eau) ; le transport se fait généralement par diffusion et, dans certains cas, par écoulement fortement entravé. Voici quelques exemples

- ❖ Au cours de plusieurs opérations de traitement, telles que le séchage, l'extraction et le trempage, la diffusion est l'étape qui détermine la vitesse de traitement.
- ❖ Lorsqu'un aliment est conservé, il peut perdre des substances par diffusion ou fuite, comme l'eau ou les composants aromatiques, ou absorber des substances provenant de l'environnement, par exemple des matériaux d'emballage..
- ❖ Lorsqu'un aliment est conservé, la concentration de solutés, qui peut être irrégulière au départ, s'égalise (lentement). Cela peut avoir une importance considérable pour la qualité gustative, s'il s'agit de composants aromatiques. De même, les substances colorantes peuvent se répartir uniformément, par exemple en passant du fruit au yaourt qui l'entoure, de même que l'eau, par exemple en passant de l'intérieur du pain à sa croûte, ce qui fait perdre à la croûte son caractère croustillant.

Ces processus sont souvent lents et les taux de transport peuvent être difficiles à prévoir. Ci-dessous, quelques cas plus ou moins idéalisés seront examinés.

#### 5.3.1 Débits

Dans un matériau poreux, un liquide peut s'écouler, mais souvent lentement. Il est utile de considérer le matériau comme une matrice solide contenant plusieurs canaux capillaires ou pores. Dans la pratique, les pores sont toujours suffisamment étroits et la vitesse du liquide suffisamment lente pour garantir un écoulement laminaire. La vitesse d'écoulement causée par un gradient de pression à travers un capillaire cylindrique est donnée par la loi de Hagen Poiseuille, qui peut s'écrire comme suit

$$\bar{v} \equiv \frac{Q}{\pi r^2} = -\frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot \frac{r^2}{8\eta} \quad \text{Equation 50}$$

où Q est le débit volumétrique (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>), r le rayon du capillaire, p la pression et x la distance le long du capillaire. Le profil de vitesse est illustré à la figure 12 a. L'équation (50) est couramment appliquée à la détermination de la viscosité dans un viscosimètre capillaire, où la différence de pression est principalement causée par le poids d'une colonne de liquide. Pour un écoulement à travers un matériau poreux, la vitesse d'écoulement superficielle est donnée par la loi de Darcy,

$$\bar{v} \equiv \frac{Q}{A} = -\frac{B}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad \text{Equation 51}$$

où A est la section transversale (perpendiculaire à x) à travers laquelle le liquide s'écoule et B est la perméabilité. La différence de pression  $\Delta p$  agissant sur le liquide peut être due, par exemple, à la gravité, comme dans la percolation de l'eau chaude à travers le café moulu une pression mécanique externe, comme dans l'ultrafiltration une aspiration capillaire, comme dans le cas du thé absorbé par un morceau de sucre. une différence de pression osmotique, comme sur la membrane semi-perméable dans l'appareil de la figure 4, avant que l'équilibre ne soit atteint une tendance endogène du matériau à se rétracter, comme dans la synérèse du lait emprésuré.

**La perméabilité** peut être considérée comme une constante du matériau, à condition que le nombre de Reynolds  $Re \ll 1$ , ce qui est presque toujours le cas.

$$Re = \bar{v} \cdot \sqrt{B \cdot \rho / \eta}. \quad \text{Equation 52}$$

En comparant l'équation (52) à l'équation (51), on constate que B (unité  $m^2$ ) est, en première approximation, proportionnel au carré du diamètre des pores dans le matériau et à la fraction de surface des pores dans une coupe transversale du matériau. Dans la plupart des matériaux réels, le diamètre des pores est très variable et l'équation (51) montre que Q est à peu près proportionnel à  $r^4$  ; par conséquent, la plus grande partie du liquide passera par les pores les plus larges. En outre, les pores ont tendance à avoir une forme et une section irrégulière, ils sont tortueux et bifurquent, et certains peuvent avoir un cul-de-sac. La perméabilité peut même être anisotrope, c'est-à-dire qu'elle peut être différente selon les directions.

Il n'est donc pas facile de prédire B à partir de la structure du matériau. De nombreuses relations ont été proposées, et la plus utilisée est l'équation de Kozen' y-Carman

$$B \approx \frac{(1 - \phi)^3}{5A_{sp}^2} = \frac{(1 - \phi)^3 d^2}{180\phi^2} \quad \text{Equation 53}$$

où  $\phi$  est la fraction volumique du matériau de la matrice et  $A_{sp}$  la surface spécifique de la matrice (en  $m^2$  par  $m^3$  du matériau entier). La partie située après le deuxième signe égal n'est valable que si la matrice consiste en un agrégat de sphères de même diamètre d. L'équation a été dérivée pour des poudres et sa validité est assez limitée, mais elle permet d'illustrer deux points. La perméabilité diminue très fortement si la fraction volumique augmente (ou si le volume des vides diminue), en particulier pour les petits  $\phi$  ; et elle diminue si la surface spécifique augmente, c'est-à-dire si les éléments structurels du matériau composite deviennent plus petits. Voici quelques grandeurs très approximatives de B

Café moulu  $10^{-8} \text{ m}^2$

Gel de lait rincé  $10^{-12}$

Gel de polysaccharides  $10^{-17}$

La très faible perméabilité de plusieurs gels est la principale raison pour laquelle ils retiennent l'eau de manière tenace. Pour des pores très étroits, disons 10 nm, la perméabilité dépend de la taille des molécules. Ce phénomène est comparable, mais différent, de la diffusion entravée dont il est question dans la section suivante.

### 5.3.2 Effective Diffusion Coefficients

Même pour un cas aussi simple que la diffusion d'un soluté de petite molécule, par exemple du sucre, dans un gel constitué d'une solution de polymère diluée, par exemple de la gélatine ou de la pectine, la relation de Stokes-Einstein (35) ne peut pas être appliquée. En effet, la viscosité macroscopique du système diffère grandement de la viscosité microscopique telle qu'elle est "perçue" par les molécules qui diffusent : elles diffusent simplement autour des brins du gel. L'effet est illustré dans la figure 20, et l'on voit que l'écart peut être de plusieurs ordres de grandeur, même pour des concentrations assez faibles de matériau de la matrice. Certes, la viscosité d'un gel est une propriété ambiguë ; il s'agit en fait d'une viscosité apparente déterminée à une contrainte supérieure à la limite d'élasticité du gel. Mais l'exemple sert à illustrer le propos : la viscosité effective ne peut être obtenue à partir de mesures macroscopiques. Néanmoins, la diffusion dans un gel est plus lente que dans un solvant pur, et ce d'autant plus que la concentration en matériau de la matrice est élevée

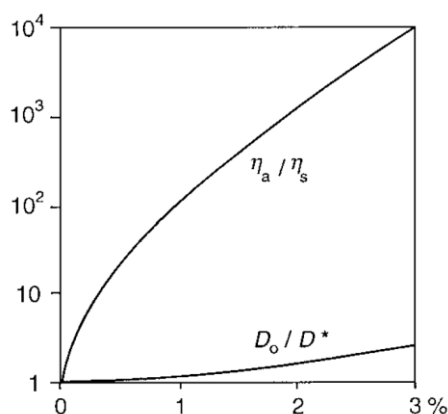


Figure 20: Exemple de l'effet de la concentration en polysaccharide (%) sur la viscosité apparente du mélange polysaccharide-eau ( $\eta$ ) et du coefficient de diffusion effectif ( $D^*$ ) d'un soluté dans le mélange.  $D_0$  est le coefficient de diffusion en l'absence de polymère,  $\eta_s$  la viscosité du solvant.

De nombreuses théories ont été développées pour la diffusion dans les systèmes composés, et elles dépendent toutes, bien sûr, de la structure de la matrice ; en d'autres termes, elles dépendent du modèle. Nous adoptons ici une approche microscopique, où une partie du matériau, la matrice, est inaccessible à l'espèce diffusante ; la matrice comporte des pores remplis de solvant ou de solution, à travers lesquels la diffusion peut se produire. D'une manière générale, on peut distinguer les facteurs suivants qui influencent le coefficient de diffusion effectif  $D^*$  :

1. **Si la fraction volumique de la matrice est  $\Omega$** , seule une fraction  $(1 - \Omega)$  de la matière est disponible pour le soluté. Cela n'affecte pas nécessairement  $D^*$ , si la concentration du soluté est prise dans le solvant, et si cela est également pris en compte dans les conditions aux limites utilisées pour résoudre les équations de Fick. Cependant,  $\Omega$  est souvent inconnu ou difficile à déterminer. D'une part, la valeur effective peut être supérieure à la valeur nominale, parce qu'une partie du solvant n'est pas disponible pour le soluté. Dans de tels cas, ce qui sera observé expérimentalement à partir du taux de transport de masse est un  $D^*$  plus petit.

2. **Tortuosité :**

les molécules diffusantes doivent contourner les obstacles formés par la matrice, ce qui augmente la longueur effective du chemin, et donc diminue  $D^*$ . Pour une faible valeur de  $\Omega$ , l'effet est faible. Pour une valeur élevée de  $\Omega$ , c'est-à-dire supérieure à 0,6, le facteur de correction serait de l'ordre de  $(\pi/2)^{-2} \approx 0,4$ .

3. **Constriction:**

si le rayon du pore  $r_p$  n'est pas beaucoup plus grand que le rayon de la molécule de soluté diffusant  $r_m$ , la molécule entre fréquemment en collision avec la paroi du pore, ce qui entrave sa diffusion, d'autant plus que  $r_m/r_p$  est proche de l'unité. Il est difficile de prédire l'ampleur de cet effet. Il peut être grossièrement estimé par l'équation semi-empirique de Renkin, qui s'applique à la diffusion de molécules (ou particules) raisonnablement sphériques dans un capillaire cylindrique droit :

$$\frac{D(\lambda)}{D_0} = (1 - \lambda) (1 - 2\lambda + 2\lambda^3 - \lambda^5)$$

$$\lambda = \frac{r_m}{r_p}$$

Equation 54

Le résultat est donné dans la figure 22, et l'on voit que l'effet est très fort. Des théories plus sophistiquées, dans lesquelles les pores considérés sont plus réalistes, montrent également que le rapport  $l$  est souvent le facteur le plus important qui limite le taux de diffusion dans les matériaux poreux.

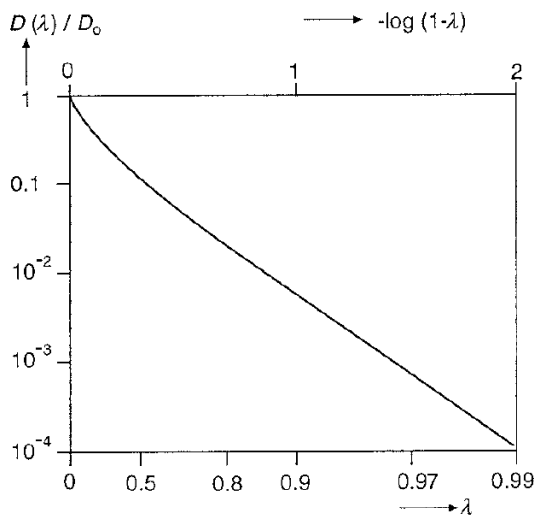


Figure 21: Coefficient de diffusion relatif  $D(\lambda)/D_0$  en fonction de  $\lambda = r_m/r_p$  pour la diffusion de molécules sphériques de rayon  $r_m$  à travers un capillaire cylindrique de rayon  $r_p$ ; calculé selon l'équation (54).

#### 4. Electrostriction.

Les ions qui se diffusent (ou qui sont soumis à un flux, d'ailleurs) à travers une matrice portant une charge électrique seront soumis à un effet retardateur supplémentaire, causé par l'attraction électrostatique. La force de cet effet dépend du rapport entre la distance moyenne entre l'ion et la surface chargée et la longueur de Debye (épaisseur de la double couche électrique). Par conséquent, l'effet retardateur sera plus important pour des pores plus étroits et pour une force ionique plus faible.

Dans la plupart des aliments à teneur en eau élevée ou intermédiaire,  $D^*$  n'est pas beaucoup plus petit que  $D_0$ , rarement d'un facteur supérieur à 10. Par exemple, pour la diffusion du sel dans l'eau,  $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , alors que dans la viande,  $D^*$  est environ la moitié de cette valeur, et dans les fromages à pâte dure, environ 0,2 fois  $D$ .  $D^*$  du saccharose dans la plupart des fruits est d'environ  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour les aliments plus secs, les différences s'accroissent. Tous les facteurs mentionnés ci-dessus ont un effet plus important pour une valeur  $\theta$  plus élevée. La figure 23 a montré quelques résultats sur le  $D^*$  pour l'eau dans les aliments à teneur en eau variable, et l'on constate que les effets sont importants; certaines études sur le séchage indiquent une réduction encore plus forte du  $D^*$  à une très faible teneur en eau. Il faut également tenir compte du fait que le coefficient d'activité de l'eau peut être sensiblement réduit à une très faible teneur en eau, d'où un gradient d'activité plus faible et une diffusion plus lente. La constriction, c'est-à-dire le facteur 3 mentionné ci-dessus, implique que la diffusion des molécules plus grosses sera plus entravée que celle des molécules plus petites. Ceci est illustré par les résultats de la figure 23 b.

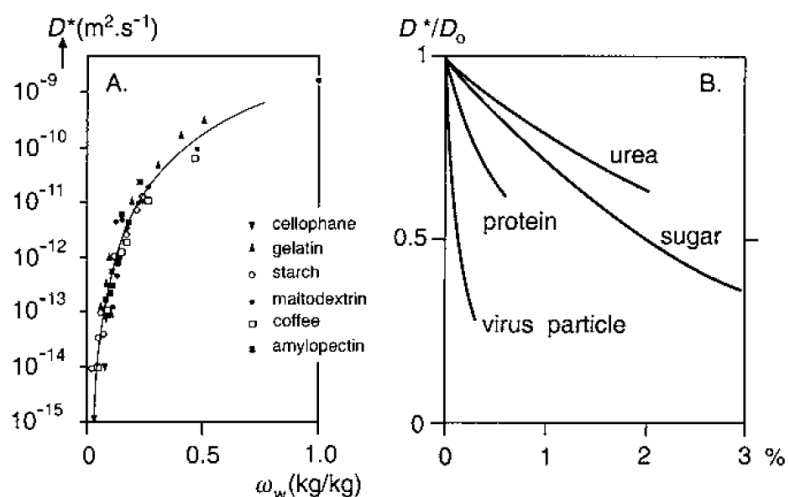


Figure 22: Exemples de diffusion entravée. (a) Coefficient de diffusion effectif ( $D^*$ ) de l'eau dans différents matériaux en fonction de leur fraction massique d'eau ( $\omega_w$ ). (Adapté de Bruin et Luyben ; voir la bibliographie.) (b) Coefficient de diffusion effectif ( $D^*$ ) de certaines molécules et d'un virus dans des gels polymères de différentes concentrations (%).

Le bon sens suggère, et l'équation (54) prédit, que  $D^* = 0$  si  $r_m \geq r_p$ . Ce n'est cependant pas le cas. Même dans un solide cristallin, la diffusivité est finie, bien que très faible, par exemple  $10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . (Sur une distance de 1 nm,  $t_{0,5}$  équivaldrait alors à environ 3 heures, et sur 1 mm à 300 millions d'années). À l'échelle des molécules, les pores n'ont pas une taille fixe : même les structures immobilisées présentent un mouvement brownien, ce qui entraîne une fluctuation de la taille des pores, laissant parfois passer une molécule assez grosse. Ce phénomène est tout à fait évident dans les gels de polymères, et quelque chose de similaire se produit dans les matériaux secs. Toutes ces observations impliquent que la prédiction de la diffusivité dans les matériaux composites est loin d'être facile et incomplètement comprise. Des interactions spécifiques à l'échelle moléculaire entre le soluté et la matrice peuvent également affecter la diffusivité.

**Osmose partielle.** Si la constriction est nettement plus forte pour les grosses molécules - par exemple, d'un soluté - que pour les petites - par exemple, du solvant - les flux de diffusion ne sont plus égaux et opposés, comme c'est le cas dans la diffusion sans entrave (à l'exception du changement de volume lors du mélange). Il en résulte une osmose partielle. Par exemple, si un fruit est placé dans une solution sucrée concentrée, l'eau diffuse plus rapidement vers l'extérieur que le sucre vers l'intérieur, ce qui entraîne une diminution du volume. La condition préalable est donc que le fruit puisse rétrécir, ce qui signifie une compression de la structure cellulaire).

Il s'agit d'une manière de "sécher" le fruit, appelée déshydratation osmotique. Il ne s'agit cependant pas d'une osmose pure, car le fruit n'est pas imperméable au sucre : il diffuse seulement plus lentement, par exemple d'un facteur cinq, que l'eau. Si le fruit est laissé dans la solution sucrée, il finira par obtenir la même teneur en sucre, par rapport à l'eau, que dans ladite solution. Le fruit devient alors confit en plus d'être séché, ce qui est communément appliqué aux dattes. Plusieurs autres exemples pourraient être donnés ; par exemple, lors du

salage du fromage par immersion dans la saumure, la perte d'eau du fromage est généralement plus de deux fois supérieure à l'absorption de sel.

### 5.3.3 Diffusion à travers une couche mince

Différentes régions d'un aliment peuvent avoir des coefficients de diffusion effectifs différents pour un soluté. En outre, la solubilité du soluté peut varier. Un exemple simple sera examiné. La figure 24 illustre une situation dans laquelle un soluté diffuse de gauche à droite en raison d'une différence de concentration dans deux compartiments de la phase  $\alpha$ , qui sont séparés par une (fine) couche d'une phase  $\beta$ . Par souci de simplicité, on suppose qu'à l'intérieur de chaque compartiment entier, la concentration est partout la même. La solubilité n'est pas la même dans  $\alpha$  et  $\beta$ , et le coefficient de distribution ou rapport de partage  $K_D = c_\beta / c_\alpha$ . La solution de l'équation (43) donne maintenant l'équation de l'état d'équilibre

$$Q = \frac{D_\beta^* A K_D \Delta c}{x_2 - x_1} \quad \text{Equation 55}$$

où  $Q$  est le flux de masse (quantité de masse transportée par unité de temps) à travers une zone  $A$ . L'entrave au transport diffusif par la couche de  $\beta$  est donc plus forte pour une couche plus épaisse, une valeur plus faible de  $D^*$  dans la couche et une valeur plus faible de  $K_D$  - c'est-à-dire une solubilité plus faible du soluté dans  $\beta$ . Dans l'exemple de la figure 24, le coefficient de distribution est d'environ 0,5, mais des valeurs beaucoup plus faibles peuvent se produire. Par exemple, dans une couche de graisse (c'est-à-dire une dispersion de cristaux de graisse dans l'huile) entre deux compartiments aqueux, le  $K_D$  peut être aussi petit que 0,002. Une telle couche entrave donc fortement la diffusion des composants hydrophiles d'un compartiment à l'autre ; cette méthode est couramment utilisée dans certains types de pâtisseries pour ralentir le transport des substances aromatiques ou colorantes.

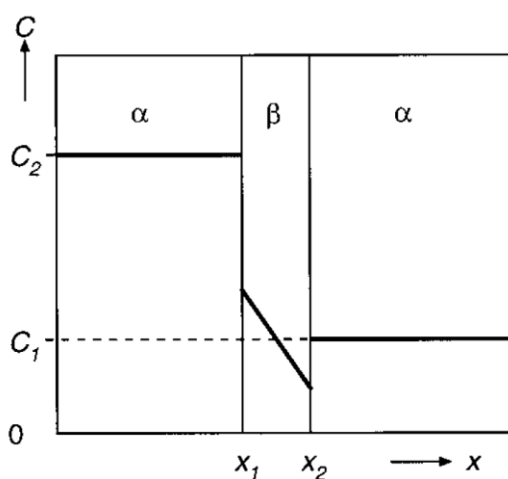


Figure 23: Exemple de concentration ( $c$ ) d'un composant en fonction de distance ( $x$ ) lorsqu'elle diffuse à travers une couche d'une autre phase ( $\beta$ ).

De nombreux matériaux d'emballage agissent de la même manière. Une autre application de l'équation (55) a été le développement de "films comestibles", utilisés pour séparer les compartiments ou envelopper les aliments de manière à réduire considérablement la perte d'eau ou l'échange de composants aromatiques. Dans la pratique, la situation peut être plus compliquée. Les concentrations de part et d'autre du film ne restent pas constantes, la géométrie peut être différente, il peut y avoir plusieurs couches aux propriétés différentes, etc. L'équation (55) montre que la résistance à la diffusion devient très faible si la couche est très mince. Une couche d'adsorption à l'interface entre deux phases, dont l'épaisseur est généralement de l'ordre d'un nm, entraîne donc une résistance négligeable à la diffusion. Toutefois, les bicouches lipidiques très condensées, comme celles présentes dans les membranes cellulaires, peuvent opposer une résistance importante à la diffusion de grosses molécules hydrophiles, bien que les membranes soient très minces ; l'eau elle-même peut passer relativement rapidement. Dans un tissu naturel, il y a de nombreuses membranes en parallèle ; la résistance totale à la diffusion peut donc être importante. Dans une cellule vivante, des mécanismes de transport actif de molécules spécifiques sont en place.