



HAL
open science

Etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux

Johan Jacquemin

► **To cite this version:**

Johan Jacquemin. Etude thermodynamique de liquides ioniques non aqueux. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21659 . tel-00693921

HAL Id: tel-00693921

<https://theses.hal.science/tel-00693921>

Submitted on 3 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 1659

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 491

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Chimie Physique)

PAR

JOHAN JACQUEMIN
DIPLÔMÉ D'ÉTUDES APPROFONDIES

**ETUDE THERMODYNAMIQUE
DE LIQUIDES IONIQUES
NON-AQUEUX**

Soutenue publiquement le 06 Juillet 2006, devant la commission d'examen

Président	:	Igor TKATCHENKO (D.R.)	
Jury	:	Hélène OLIVIER-BOURBIGOU (Ingénieur-H.D.R.)	(rapporteur)
		Luis Paulo REBELO (Pr.)	(rapporteur)
		Margarida COSTA GOMES (C.R.)	(examineur)
		Pascale HUSSON (M.C.)	(co-encadrant)
		Vladimir MAYER (D.R.)	(directeur)

« La science consiste à oublier ce qu'on croit savoir, et la sagesse à ne pas s'en soucier. » Nodier (Charles)

A ma petite Famille...

Résumé :

L'objectif de cette thèse est d'élargir les connaissances des propriétés thermophysiques et thermodynamiques des liquides ioniques ainsi que leurs mélanges avec d'autres fluides. Sept liquides ioniques ont été sélectionnés - le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate, le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le triméthyl-butylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate et le butyl-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide - afin d'étudier l'impact du cation et de l'anion sur les propriétés mesurées. La première étape des mesures réalisées a été consacrée à l'étude thermophysique (masse volumique et viscosité) des liquides ioniques et de leurs mélanges avec l'eau en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K et de la composition à pression atmosphérique. L'étude de la masse volumique des liquides ioniques purs s'est poursuivie en fonction de la pression jusqu'à 40 MPa, ce qui a permis d'accéder à leurs coefficients mécaniques. La deuxième étape de mesure a consisté en l'étude des propriétés thermodynamiques d'équilibres entre phase associant un liquide ionique à un autre fluide. Tout d'abord, la solubilité de huit gaz - le dioxyde de carbone, l'éthane, le méthane, l'azote, l'oxygène, l'argon, l'hydrogène et le monoxyde de carbone - a été étudiée expérimentalement dans des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 283 et 343 K pour des pressions proches de l'atmosphérique. Finalement, la miscibilité des liquides ioniques avec l'eau et avec trois alcools - le hexan-1-ol, le hexan-1,2-diol et le cyclohexanol - a été déterminée à différentes températures.

Abstract :

The objective of this thesis is to broaden the knowledge of thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids and their mixtures with other fluids. Seven ionic liquids were chosen - 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, trimethyl-butylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and butyl-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide - in order to assess the influence of both the cations and anions on the measured properties. The first part of this work consisted of the study of thermophysical properties (density and viscosity) of ionic liquids and their mixtures with water, as a function of temperature between 293K and 423K and the composition at atmospheric pressure. The study of the densities of pure ionic liquids was carried out at different pressures, up to 40 MPa, which allowed determination of their mechanical coefficients. The second part of the study concentrated on the fluid phase equilibrium between an ionic liquid and another fluid. First, the solubility of eight gases - carbon dioxide, ethane, methane, nitrogen, oxygen, argon, hydrogen and carbon monoxide - in ionic liquids was studied between 283K and 343K; at pressures close to atmospheric. Finally, the miscibility of ionic liquids with water and three alcohols - 1-hexanol, hexan-1,2-diol and cyclohexanol - was determined at different temperatures.

REMERCIEMENTS

Mon travail de thèse, financée par l'ADEME, s'est déroulé au Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (LTSP, UMR CNRS 6003) à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du Jury M. Igor Tkatchenko, M. Luis Paulo Rebelo et Mme Hélène Olivier-Bourbigou d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Que ces personnes sachent qu'elles ont toute ma reconnaissance.

Mon travail de thèse a été effectué sous la direction de Vladimir Mayer, de Pascale Husson et de Margarida Costa Gomes, que je tiens à remercier sincèrement pour leur encadrement. Soyez assurés tous trois de ma vive reconnaissance, car vous m'avez permis de réaliser cette thèse à vos côtés. Vous m'avez donné cette chance.

Cette thèse n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse, les conseils avisés et les discussions autour d'une tasse de thé de l'équipe Liquide Ionique du LTSP. Je garde un grand souvenir de ces moments toujours aussi chaleureux ...

Je remercie M. Andreas Heintz de m'avoir accueillie dans son Laboratoire à Rostock, pour mes premières expériences de miscibilité liquide-liquide. Mais il ne faut pas non plus oublier tous les membres actifs de ce projet : Mme Hélène Olivier-Bourbigou et M. Peter Wasserscheid pour leurs "dons" de liquides ioniques.

Je remercie bien sûr amicalement toute l'équipe du LTSP qui m'a elle aussi soutenu et avec qui j'ai passé d'agréables moments. Un grand merci à vous.

Mes remerciements vont également aux "non-permanents" du labo avec une mention spéciale pour Johnny, toujours là pour moi, dans les bons ou mauvais moments et avec qui j'étais embarqué dans la même galère durant ces quatre ans (Promenons-nous dans les bois ...). Je n'oublie pas non plus Hugues, Alfonso, Diana, Milan, Emilie, Aziz, à qui je souhaite une bonne continuation. Une pensée amicale à Cyrille (Seven ! Mais que s'est-il passé en Juillet ?) et à Frédéric (bon courage pour assurer la relève ...).

Durant ces quatre années, j'ai aussi rencontré des personnes vraiment sympathiques ; mon quotidien s'est déroulé notamment aux sons des plaisanteries de Monsieur Dessimond et de ses compères de la Brasserie des Ramacles (je pense à l'équipe Médicale, à France Télécom, à mes amis du tennis, à Coucou et j'en oublie ; merci d'être comme vous êtes, ne changez pas !).

Je souhaite aussi remercier mes amis de Photoch', Pierre-Olivier, Fred, Solène, Sylvain, pour leurs apéros parties.

Il y a une personne que je tiens tout particulièrement à remercier : c'est Myriam, elle a toujours été présente, attentionnée, patiente et a su supporter mes états de stress ...

Et pour finir une pensée particulière à Manon et à Lou, papa a fini son " méchant livre " ...

Notations utilisées

A : constante de calibration du tube vibrant ; paramètre ajustable de l'équation de Redlich-Kister ; paramètre ajustable de l'équation VFT.

a : paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique d'un liquide ionique séché sous vide en fonction de la température.

a' : paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique d'un liquide ionique saturé en eau à 293 K en fonction de la température.

a^* : contribution au volume molaire de deux groupement CH_2 .

A^- : anion.

A_i : paramètres ajustables de l'équation quadratique de corrélation de la masse volumique en fonction de la température ; paramètres ajustables de l'équation empirique de corrélation de la solubilité de gaz en fonction de la température.

AAD : moyenne des déviations absolues.

$Al_xCl_{3x+1}^-$: anions chloroaluminates.

B : bulleur ; constante de calibration du tube vibrant ; paramètre ajustable de l'équation de Redlich-Kister.

b : paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique d'un liquide ionique séché sous vide en fonction de la température ; paramètre de corrélation décrivant l'évolution du volume molaire occupé par l'anion en fonction de la température réduite.

b' : paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique d'un liquide ionique saturé en eau à 293 K en fonction de la température.

BG_i : ballon de gaz.

B_i : paramètres de l'équation de Tait.

B_{ii} : second coefficient du viriel du composé i pur.

B_{ij} : second coefficient du viriel croisé du mélange (i, j) .

BL : réservoir à liquide.

BR : bouchon à jupe rabattable.

BT : bain thermostaté.

C : paramètre ajustable de l'équation de Redlich-Kister ; paramètre de l'équation de Tait.

C_i : connexion mobile.

C_1IM : méthylimidazole.

C_{2n} : chaîne alkyle contenant au minimum deux atomes de carbone.

CE : cellule d'équilibre.

CFC : composé chlorofluorocarboné.

C_i : connexion mobile.

$CNTP$: conditions normales de température et de pression.

COV : composé organique volatil.

C_x : chaîne alkyle.

C_xC_1IM : cation alkyl-méthylimidazolium.

EC_{50} : concentration efficace 50%.

f_i : fugacité du composant i .

G : module élastique.

GM : connexion métal-verre.

HT/Hp : haute température et haute pression.

IL : liquide ionique.

IM^+ : cation imidazolium.

J : complaisance élastique.

k : paramètre ajustable de l'équation VFT.

K_H : constante de Henry.

L : longueur.

$LCST$: température critique inférieure.

M : masse molaire ; manomètre.

m : masse.

n : nombre de mole ; nombre de chaîne alkyle désiré.

\mathcal{N}_a : nombre d'Avogadro.

NPT : méthode de saturation à volume constant.

NVT : méthode de saturation à pression constante.

Ntf_2 : anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

$N_{RR'R''R'''}^+$: cation ammonium quaternaire.

p : pression.

PG : générateur de pression.

$Pyrro^+$: cation pyrrolidinium.

Py^+ : cation pyridinium.

$P_{RR'R''R'''}^+$: cation phosphonium quaternaire.

Q : débit volumique ; moment quadripolaire.

R : constante des gaz parfaits.

r : rayon.

R_i : chaîne alkyle.

S : schlenk.

SC : super critique.

T : température.

T^* : température réduite ($T^* = T - 293,15$ K).

T_0 : température de transition vitreuse.

TP : piège froid.

$UCST$: température critique supérieure.

UV : ultraviolet.

V : volume.

V_a^* : volume effectif d'un anion.

V_c^* : volume effectif d'un cation.

V^E : volume molaire d'excès.

VFT : équation empirique de Vogel-Fülcher-Tammann.

VG : jauge Pirani.

V_i : vanne.

V_m : volume molaire.

VP : pompe à vide.

w_i : fraction massique du composant i dans la phase liquide.

X^- : halogénure.

x_i : fraction molaire du composant i dans la phase liquide.

y_i : fraction molaire du composant i dans la phase vapeur.

Z_i : facteur de compressibilité du composé i pur.

$Z_{i,j}$: facteur de compressibilité de la solution (i, j).

Caractères en indice :

1		solvant.
2		soluté.
AO		liquide ionique provenant de chez Acros Organics.
<i>ballon</i>		ballon.
C		critique.
<i>eq.</i>		équilibre.
<i>hal.</i>		halogénure.
IL		liquide ionique.
m		mélange.
SA		liquide ionique provenant de chez Sigma Aldrich.
<i>sat.</i>		liquide ionique saturé en eau à 293 K.
<i>sec</i>		liquide ionique séché sous vide.
<i>Solv</i>		liquide ionique provenant de chez Solvionic.
<i>solv.</i>		solvatation.
<i>tot.</i>		total.

Caractères en exposant :

$^{\circ}$	état standard.
∞	à dilution infinie.
<i>cal.</i>	valeur calculée.
<i>exp.</i>	valeur expérimentale.
<i>liq.</i>	phase liquide.
<i>lit.</i>	valeur provenant d'une référence bibliographique.
<i>ref.</i>	valeur de référence.
<i>sat.293K</i>	liquide ionique saturé en eau à 293 K.
<i>sat.</i>	liquide ionique saturé en eau.
<i>sec</i>	liquide ionique séché sous vide.
<i>stand.</i>	valeur standard ; point fixe.
<i>vap.</i>	phase vapeur.

Caractères grecs :

α	coefficient volumique d'expansion thermique ; polarisabilité.
α_p	coefficient de dilatation isobare.
γ	déformation.
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement.
δ	écart relatif.
ΔG	énergie de Gibbs.
ΔH	enthalpie.
ΔS	entropie.
η	viscosité d'un fluide Newtonien.
κ_T	coefficient de compressibilité isotherme.
μ	viscosité dynamique ; moment dipolaire.
ν	viscosité cinématique.
ρ	masse volumique.
σ	écart type ; contrainte.
σ^2	variance.
τ	période de vibration.
ϕ_i	coefficient de fugacité du composé i.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iii
Notations utilisées	1
Introduction	11
1 Constat, contexte et approche scientifique	15
1.1 Contexte scientifique et applications	17
1.1.1 La pollution engendrée par les COV	17
1.1.2 Un nouveau concept : la chimie verte	19
1.1.3 Solvants alternatifs aux COV	21
1.2 Les liquides ioniques	23
1.2.1 Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?	23
1.2.2 Synthèse et purification	29
1.2.3 Toxicité et devenir dans l'environnement	31
1.3 Approches et stratégies	34
1.4 Caractérisation, conditionnement et contamination avec l'eau des liquides ioniques utilisés pour cette étude	37
1.4.1 Caractérisation des liquides ioniques étudiés	37
1.4.2 Conditionnement et contamination des liquides ioniques	40
1.4.3 Mesures des quantités d'eau dans les liquides ioniques	42
2 Propriétés thermophysiques	45
2.1 Etude volumétrique des liquides ioniques	47

2.1.1	Techniques expérimentales	48
2.1.2	Description du dispositif expérimental et étalonnages	51
2.1.3	Etude volumétrique à pression atmosphérique	56
2.1.4	Résultats aux pressions élevées	80
2.1.5	Méthode empirique de prévision du volume molaire des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique	94
2.2	Etude viscosimétrique des liquides ioniques	102
2.2.1	Définitions	102
2.2.2	Techniques expérimentales	105
2.2.3	Description du dispositif expérimental et méthodologies	106
2.2.4	Etude rhéologique de liquides ioniques secs en fonction de la température	109
2.2.5	Influence de l'eau sur la viscosité des liquides ioniques	114
2.2.6	Comparaison de nos résultats avec la littérature	117
3	Propriétés thermodynamiques d'équilibres entre phases	123
3.1	Solubilité de gaz dans les liquides ioniques	126
3.1.1	Méthodes de mesure de la solubilité	127
3.1.2	Méthode expérimentale utilisée	131
3.1.3	Résultats expérimentaux	139
3.1.4	Discussion	154
3.2	Miscibilité liquide-liquide	160
3.2.1	Mélanges liquide ionique - liquide moléculaire	160
3.2.2	Méthodes expérimentales utilisées	162
3.2.3	Résultats et discussion	167
4	Conclusions et perspectives	173
A	Données expérimentales obtenues pour l'étude volumétrique	179
A.1	Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa	180
A.1.1	Première série de valeurs	180
A.1.2	Deuxième série de valeurs - point d'ancrage des équations de Tait	182
A.2	Résultats en fonction de la composition en eau	185
A.3	Résultats aux pressions élevées	191
A.4	Aperçu des Propriétés volumétriques calculées :	198
B	Données expérimentales obtenues pour l'étude viscosimétrique	203
B.1	Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa des liquides ioniques	204

B.2	Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa des liquides ioniques saturés par l'eau à 293 K	207
C	Données expérimentales obtenues pour l'étude de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques étudiés	209
C.1	Solubilité de gaz dans les liquides ioniques étudiés	210
C.2	Propriétés thermodynamiques de solvatation	220
D	Données expérimentales obtenues pour l'étude de la miscibilité liquide-liquide	227
D.1	Miscibilité des alcools dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	228
D.2	Miscibilité de l'eau dans le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	229
	Bibliographie	231



Introduction

La pollution de l'air constitue un enjeu majeur de santé publique et une menace pour les écosystèmes. La lutte contre les émissions de polluants dans l'atmosphère correspond à une prise de conscience mondiale. Si certaines pollutions ont un impact local et régional comme le SO₂ et les particules, d'autres, en revanche, comme les gaz à effet de serre, nuisent à l'équilibre climatique de la planète. Les origines de ces pollutions sont très variées, mais de nombreuses sources sont liées aux activités humaines. Parmi elles, nous pouvons citer l'utilisation dans l'industrie chimique de substances volatiles et souvent nocives pour l'homme et l'environnement. Dans l'optique de développer une chimie plus respectueuse de l'environnement, communément appelé "chimie verte", on observe depuis quelques années un intérêt croissant pour de nouveaux fluides technologiques alternatifs aux solvants organiques volatils traditionnellement utilisés dans les procédés chimiques.

Les liquides ioniques sont des milieux totalement ionisés présentant des points de fusion généralement au dessous de la température ambiante et une grande stabilité thermique. Ils sont donc liquides dans une large gamme de température. Du fait notamment de leur pression de vapeur négligeable et de leur non-inflammabilité, ils font indéniablement partie de cette nouvelle génération de solvants dits verts. Un atout supplémentaire est que, le nombre de combinaisons possibles anion-cation étant quasiment illimité, il existe une immense variété de liquides ioniques susceptibles d'être synthétisés. Il est donc imaginable de "créer" un liquide ionique, avec les propriétés désirées, pour une application particulière, par une combinaison judicieuse anion-cation.

L'intérêt qui est porté, dans le domaine de la recherche, à cette classe de fluides est de plus en plus marqué, ceci s'observe au travers du nombre de publications sur ce sujet qui a augmenté de façon exponentielle ces dernières années. Malgré cela, l'usage des liquides ioniques au niveau industriel reste encore extrêmement limité. Ceci s'explique d'une part par des synthèses encore parfois délicates et de ce fait un coût qui reste élevé pour des applications à grande échelle. L'autre explication est probablement le manque d'informations

sur leurs propriétés physico-chimiques et des lacunes dans la compréhension des mécanismes mis en jeu dans de tels systèmes éloignés des solvants classiques. De plus, dans la mesure où de nouvelles combinaisons anion-cation sont régulièrement envisagées, ce manque de données est toujours d'actualité. Dans ces conditions, la compréhension des mécanismes mis en jeu est particulièrement cruciale dans une optique de prévision des propriétés de tels systèmes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse financée par l'ADEME effectuée au Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (LTSP, UMR 6003). Ce doctorat a été en relation directe avec un projet soutenu par le Département des Sciences Chimiques du CNRS et la "Deutsche Forschungsgemeinschaft" portant sur "les propriétés thermophysiques et thermodynamiques des liquides ioniques et de leurs mélanges avec d'autres fluides". Ce projet réunit des groupes spécialisés en thermodynamique - le LTSP et le Laboratoire de chimie physique de l'Université de Rostock en Allemagne (équipe du professeur A. Heintz) et des groupes experts en synthèse et application des liquides ioniques - la division Cinétique et Catalyse de l'Institut Français du Pétrole (IFP, équipe du docteur H. Olivier-Bourbigou) et les laboratoires allemands des Universités d'Aix la Chapelle et de Erlangen (équipe du professeur P. Wasserscheid).

L'objectif de ces travaux de thèse est une étude approfondie des propriétés thermophysiques des liquides ioniques et des équilibres entre phases de leurs mélanges avec des fluides moléculaires. L'intérêt de cette étude se situe à deux niveaux. D'une part, d'un point de vue pratique, il s'agit de recueillir des données qui seront directement exploitables et d'observer des tendances générales. D'autre part, au niveau fondamental, il s'agit de mieux comprendre les interactions mises en jeu dans de tels systèmes. Ceci devrait ultérieurement permettre de développer des méthodes de prévision des propriétés ce qui est d'une grande utilité pour orienter les synthèses afin d'obtenir des liquides ioniques aux propriétés désirées.

Nous avons sélectionné sept liquides ioniques pour cette étude, judicieusement choisis afin d'étudier plus particulièrement certains effets. Nous nous sommes intéressés d'une part aux propriétés des liquides ioniques purs, et d'autre part, à leur comportement en présence d'autres espèces moléculaires (eau, composés gazeux ou liquides organiques).

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre présente le contexte environnemental dans lequel s'inscrit ce travail et les problématiques liées aux liquides ioniques.

Le deuxième chapitre est axé sur les propriétés thermophysiques regroupant les études densimétrique et viscosimétrique des liquides ioniques purs et en mélange avec l'eau.

Le troisième chapitre porte sur les propriétés d'équilibre entre phases. Il s'intéresse d'une part à la solubilité de composés gazeux dans des liquides ioniques à basse pression et d'autre part à la miscibilité des liquides ioniques avec des solvants moléculaires.

Le quatrième chapitre reprend, en conclusion, les grandes lignes et les points cruciaux de ce travail.

Ces chapitres sont complétés par quatre annexes présentant l'ensemble des données expérimentales obtenues au cours de ce travail de thèse.

Constat, contexte et approche scientifique



1.1 Contexte scientifique et applications

L'industrie chimique s'est considérablement développée au cours du vingtième siècle, et plus particulièrement après la deuxième guerre mondiale. La chimie fait aujourd'hui partie de notre quotidien : l'essentiel des produits que nous consommons ou utilisons, ont au moins à une étape de leur fabrication, un lien avec l'industrie chimique. Cependant, l'image de la chimie auprès du public s'est progressivement dégradée au rythme des catastrophes aux conséquences humaines ou écologiques lourdes. De plus, les accidents industriels comme ceux de Seveso (Italie 1976), Bhopal (Inde 1984) ou plus récemment l'explosion de l'usine AZF (Toulouse 2001) ont marqué durablement les esprits. Cependant, la fréquence de ces événements était et reste encore très faible. En revanche, tout au long de sa phase d'expansion intense, l'industrie chimique a libéré des substances de manière non-contrôlée dans les airs, les eaux ou les sols. Parmi ces substances libérées, certaines comme les composés chlorofluorocarbonés (CFC) et les Composés Organiques Volatils (COV) sont très souvent liées à l'utilisation de solvant.

Les CFC (ou "fréons") sont des composés chlorofluorocarbonés comme le CFCl_3 ou le CF_2Cl_2 . Chimiquement inertes, ils ne sont pas nocifs pour les êtres vivants, et ont été beaucoup utilisés comme réfrigérants, solvants dans les industries électroniques, agents de propulsion dans les bombes aérosols ou les extincteurs. Soumis au rayonnement ultraviolet (UV) de la stratosphère (partie haute de l'atmosphère), ils sont transformés en composés susceptibles de détruire la couche d'ozone qui protège la terre des rayons UV. Ces composés ont été interdits en 1987. Actuellement, les solvants les plus utilisés sont l'eau et les solvants organiques classiques tels que les dérivés du benzène, les alcanes halogénés, les alcools ou encore les cétones. L'utilisation de ces solvants amène parfois des problèmes : contamination des produits, faibles sélectivités, consommation du catalyseur et problèmes environnementaux majeurs traduits, du fait de leurs volatilités, par les rejets de COV.

1.1.1 La pollution engendrée par les COV

La directive européenne du 11 mars 1999 précise que les COV représentent toute la gamme des composés organiques ayant une tension de vapeur supérieure à 0,1 mm Hg (CNTP) [1]. Les rejets de COV sont de plus en plus préoccupants et réglementés. En 1999, les activités humaines françaises ont été à l'origine de l'émission de plus de deux millions de tonnes de COV [2]. La nature des COV, de part leurs diverses provenances, est très variée. Les deux principales sources émettrices sont les transports et les industries. En France, l'automobile et l'industrie représentent respectivement 44% et 25% des émissions de COV. Les principales émissions de COV dans l'industrie sont très souvent liées à l'utilisation de solvants [3]

notamment dans les domaines de la peinture, de l'imprimerie, du bâtiment . . .

Les COV ont des effets néfastes sur la santé et conduisent à différents troubles pour l'organisme humain suivant le type de COV, sa teneur et le temps d'exposition du sujet. Ces troubles peuvent aller de l'irritation ou la déficience du système nerveux à différentes actions mutagènes et cancérogènes. De plus, les COV sont très actifs, car ils interagissent avec les oxydes d'azotes (NOx) sous l'influence des rayons ultraviolets pour former des oxydants photochimiques dangereux (cycle de Chapman [4]) aussi bien pour l'homme que pour l'environnement. En effet, ils sont responsables de la formation de l'ozone troposphérique (O₃). Contrairement à l'ozone qui se forme naturellement dans la stratosphère, l'ozone troposphérique ne protège pas des rayons UV nocifs du soleil et constitue un danger pour l'homme amenant des problèmes respiratoires.

Plusieurs directives européennes et internationales ont été prises pour tenter de réduire les émissions de COV. La Convention, adoptée à Rio en juin 1992, dans le cadre du Sommet de la Terre a été la première entente internationale à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux causés par les émissions de gaz à effet de serre et le besoin de solutions à l'échelle mondiale. Une série de protocoles a été signée dans le cadre de cette convention. Celui signé à Kyoto, le 10 décembre 1997, est le plus emblématique car il fixe les premiers objectifs quantitatifs de réduction d'émission de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012. Dans le cadre de la directive de 2001 relative à des plafonds nationaux d'émissions (de l'anglais : National Emissions Ceilings - NEC), les états membres se sont vus fixer des plafonds nationaux d'émissions pour 4 polluants atmosphériques : NOx, SO₂, COV et NH₃ et ont dû élaborer, avant le 1er octobre 2002, des programmes de réduction progressive des émissions. La France, signataire de cette directive, a pour objectif en 2010 la stabilisation des émissions en COV qui ne doivent pas excéder un million de tonnes/an [2].

La prise de conscience relativement récente de l'étendue et des effets de cette pollution a imposé la nécessité de changer le mode de développement de l'industrie chimique. Une réflexion sur une "réforme de la chimie" s'est engagée, qui s'insère dans le cadre de travaux d'une plus grande ampleur sur l'impact des activités humaines sur l'environnement. Plusieurs concepts sont alors définis pour rendre possible cette réforme de la chimie, le premier a été créé pour sensibiliser les principaux responsables de la pollution anthropique et a abouti à la politique du pollueur payeur. Les installations soumises à autorisation dont les émissions de COV sont supérieures à 150 t/an sont ainsi imposées. La Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP) s'élève, depuis le 1er janvier 1999, à 38,11 Euros par tonne émise de COV. Le second est le concept de développement durable, il vise à réconcilier le développement économique et social, la protection de l'environnement et la conservation des ressources naturelles. En 1987, les Nations-Unies ont défini le développement durable

comme un "développement répondant aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs" [4]. Le développement durable vise donc trois objectifs : l'intégrité écologique, l'équité entre les nations, les individus et les générations, et l'efficacité économique. Le dernier concept marque un changement d'attitude radical : plutôt que de traiter les déchets produits, il s'agit d'opérer une réduction à la source pour prévenir la pollution. Dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques, un nouveau concept est né, celui de la "chimie verte".

1.1.2 Un nouveau concept : la chimie verte

La chimie verte peut être ainsi définie comme étant le processus d'entreprendre la chimie (y compris la conception des procédés, la manufacture et l'utilisation de composés ainsi que la gestion des déchets) de sorte que les substances toxiques ne soient ni utilisées ni générées [5]. D'abord développée aux États-Unis, cette notion a conquis les professionnels de la chimie sous l'impulsion des grandes entreprises. Celles-ci sont soucieuses de réduire la pollution résultant de leurs activités ainsi que leur consommation d'énergie, et désirent ainsi améliorer leur image de marque.

Cette définition a été développée, en 1998, en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warner [5], qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept :

1. prévention : il vaut mieux produire moins de déchets que d'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets,
2. économie atomique : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final,
3. synthèses chimiques moins nocives : lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement,
4. conception de produits chimiques plus sécuritaires : les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité,
5. solvants et auxiliaires plus sécuritaires : lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives,
6. amélioration du rendement énergétique : les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes,

7. utilisation de matières premières renouvelables : lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables,
8. réduction de la quantité de produits dérivés : lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée,
9. catalyse : les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stoechiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles,
10. conception de substances non-persistantes : les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement,
11. analyse en temps réel de la lutte contre la pollution : des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses,
12. chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents : les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

Pour satisfaire l'idéologie de ce concept et répondre aux points 3 et 5, il est nécessaire de traiter les problèmes environnementaux liés aux COV.

Pour cela deux voies peuvent être envisagées [4] : le post-traitement des COV et la modification des procédés et des pratiques d'utilisation en vue d'une diminution de l'emploi des solvants et de leurs émissions atmosphériques. Typiquement les méthodes de post-traitement des COV les plus utilisées reposent sur des techniques récupératives (condensation, adsorption et absorption) ou destructives (traitement biologique, oxydation thermique et catalytique [6]). Plusieurs alternatives peuvent être également envisagées pour l'amélioration des procédés et des pratiques d'utilisations en vue d'une diminution de l'emploi des solvants et de leurs émissions atmosphériques comme le développement de procédés sans solvant ou l'utilisation de fluides technologiques s'appuyant sur le concept de la chimie verte. Il en ressort que les systèmes aqueux [7], les solvants supercritiques [7], les liquides ioniques [8] ou les phases fluorées [9] sont des alternatives possibles aux solvants organiques actuellement utilisés, tout en respectant l'idéologie du concept de la "chimie verte".

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de nouveaux fluides technologiques, et plus particulièrement aux liquides ioniques, afin de remplacer les solvants actuels en vue d'une diminution des émissions de COV. Chacun de ces solvants

présente néanmoins quelques désavantages qui empêchent que son usage soit plus répandu. Il semblerait que ces inconvénients peuvent être surmontés avec l'usage d'un ou de plusieurs de ces nouveaux solvants dans des conditions adaptables pour leur usage, en contrôlant soigneusement les conditions de température et de pression dans lesquelles ont lieu la réaction ou le procédé [10]. De plus, toutes ces classes de substances peuvent éventuellement être combinées pour formuler un nouveau solvant ou agent de séparation lors de la formulation d'un nouveau procédé industriel [11, 12, 13, 14].

1.1.3 Solvants alternatifs aux COV

1.1.3.1 Les milieux aqueux

L'eau est le solvant industriel le plus employé et peut-être utilisé en tant que milieu réactionnel ou comme agent de dépollution dans des conditions ambiantes ou superambiantes. L'utilisation de l'eau comme solvant pour la synthèse organique présente plusieurs avantages : elle est peu coûteuse, non-toxique, ininflammable et bénigne pour l'environnement [15]. Un des grands développements des quinze dernières années dans le domaine de la catalyse est l'introduction de procédés utilisant deux phases notamment : la catalyse biphasique. Dans la plupart des cas, le catalyseur et les substrats sont dissous dans la phase aqueuse. Lors de la réaction, les produits se retrouvent en phase organique. Par une simple décantation, le catalyseur et le produit sont très facilement séparés en fin de réaction. L'utilisation de solvants aqueux pour la catalyse homogène biphasique liquide-liquide a trouvé sa première application industrielle dans la production du n-butyraldéhyde par hydroformylation du propylène [16]. L'utilisation de tels milieux reste toutefois nuancée car beaucoup de composés organiques y sont insolubles, de plus les catalyseurs spécifiques doivent souvent être modifiés pour les rendre solubles dans l'eau, enfin la séparation des produits peut être difficile dans certains cas [17].

Cette limitation peut-être surmontée en utilisant l'eau à des températures et des pressions élevées auxquelles son pouvoir solvant est similaire à celui des substances organiques polaires. Cependant, cette option est souvent très coûteuse en énergie et compromet l'usage de substances thermolabiles.

1.1.3.2 Les fluides supercritiques

Un fluide supercritique peut être défini comme un fluide dense, non-condensable, dont la température (T) et souvent aussi la pression (p) sont supérieures à celle du point critique (p_C , T_C). En ce point et pour des coordonnées (p , T) supérieures à ce point, il n'est plus possible de différencier une phase liquide d'une phase gazeuse. Un fluide supercritique possède

donc d'une certaine façon des propriétés intermédiaires entre celles du liquide et du gaz, sa masse volumique peut être modifiée continûment dans une large gamme de pression. Les coordonnées critiques de composés usuels pour les technologies supercritiques sont reportées dans le Tableau 1.1.

TAB. 1.1 – *Coordonnées critiques et masse volumique de composés usuels [18].*

<i>composé</i>	T_C /K	p_C /MPa	<i>masse volumique</i> /kg.m ⁻³
CO ₂	304,4	7,38	468
H ₂ O	647,3	22,10	317
Ethanol	516,3	6,39	280

De nos jours, le plus utilisé des fluides supercritiques est le CO₂ SC. Il présente la particularité d'être obtenu à des conditions plus douces que d'autres fluides comme l'eau. De plus, il présente l'avantage d'être non toxique, disponible en grandes quantités, non-inflammable, stable chimiquement et facilement éliminé. Dans le contexte de la chimie verte, le CO₂ SC présente un intérêt tant industriel que scientifique. Il est employé dans les réactions d'hydrogénation du fait de sa haute miscibilité avec l'hydrogène, cela permet alors d'augmenter les vitesses de réaction tout en conservant, voire même en améliorant, la sélectivité et la séparation des produits [19]. Cependant, l'utilisation du CO₂ SC reste toutefois nuancée car il est peu polaire et il solubilise peu les molécules de haut poids moléculaires. Par contre, son utilisation peut être significativement élargie par l'usage de co-solvants polaire (alcool, acétone, . . .) qui permettent l'augmentation du pouvoir solvant du fluide, tout en maintenant ses propriétés telles que la densité et la viscosité, mais atténuée cependant le caractère vert du processus.

Les premières applications utilisant les fluides supercritiques concernaient le domaine de l'extraction (caféine) ou de la séparation (désasphaltage), où ils remplaçaient avec succès les solvants toxiques. Il fallait ensuite attendre le début des années 1980 pour assister aux premiers travaux d'élaboration des matériaux en milieu supercritique. L'apport des fluides supercritiques s'est fait dans le domaine de la mise en forme des matériaux, car ces fluides permettent une élimination simple du solvant utilisé et un contrôle des propriétés granulométriques. Ceci est traduit par l'élaboration de nombreuses applications (surtout dans le domaine pharmaceutique) utilisant essentiellement le CO₂ SC [20, 21].

Bien que les fluides supercritiques ont de nombreux avantages, le coût des technologies haute pression, le contrôle délicat des propriétés, les faibles quantités généralement produites

et les faibles solubilisations avec les molécules de haut poids moléculaires ont considérablement ralenti leur développement dans les procédés industriels.

1.1.3.3 Les solvants fluorés

Les solvants fluorés ou phases fluorées peuvent être totalement ou partiellement fluorés suivant les domaines d'applications. Ces liquides sont généralement très denses et ont été conçus pour imiter les solvants organiques en termes de réactivité et de séparation de produits. Les phases fluorées ont un rôle important dans plusieurs technologies propres, en catalyse ou comme solvants alternatifs. La dépendance de la miscibilité partielle des liquides fluorés avec des hydrocarbures ou d'autres composés organiques polaires a conduit, dans un passé récent, au développement de nouvelles technologies basées sur des phases fluorées. L'utilisation de ces solvants pour la catalyse homogène biphasique a été présentée pour la première fois lors des travaux de Rábai et Horváth en 1994 [22]. Les travaux de Tavener et Clark [9] ont montré, plus récemment, que l'utilisation des phases fluorées en catalyse homogène biphasique permet de récupérer plus facilement un produit ou un catalyseur avec une grande efficacité tout en réduisant les déchets.

En plus de leur utilisation comme nouveaux fluides technologiques, les liquides fluorés présentent des propriétés particulières [23] qui ont conduit à un usage dans d'autres applications. Leur grande inertie chimique, associée à la capacité de dissoudre de grandes quantités de gaz tels que l'oxygène et le dioxyde de carbone, ont contribué à leur utilisation en tant que transporteurs de gaz *in vivo* [24, 25]. D'autre part, leur faible solubilité dans l'eau permet la formation de dispersions gazeuses de molécules fluorées dans le corps humain et leur usage en tant qu'agents de contraste pour l'imagerie par ultrasons [26]. Les molécules fluorées sont présentes dans beaucoup d'autres domaines de la médecine car leurs vertus thérapeutiques sont très diverses, par exemple, elles ont des propriétés anti-cancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertenseur [27]. Ces différentes applications permettent de les différencier des solvants organiques classiques même si la présence de fluor et leur volatilité peuvent freiner leurs applications dans d'autres secteurs industriels.

1.2 Les liquides ioniques

1.2.1 Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

L'expression "liquides ioniques" (de l'anglais "Room Temperature Ionic Liquids") se rapporte à des composés qui ont des températures de fusion proches ou au-dessous de la température ambiante et qui sont uniquement constitué d'ions. Une propriété essentielle des liquides

ioniques, comme pour les sels fondus, est que la gamme liquide de ces fluides est très étendue allant parfois jusqu'à 573 K [8]. Exceptés les polymères, peu de fluides ont une gamme liquide aussi large à pression atmosphérique. Les liquides ioniques diffèrent des sels fondus non pas par cette gamme liquide étendue mais par leurs températures de fusion. En effet, les liquides ioniques sont très souvent liquides à température ambiante. C'est pourquoi dans la littérature de nombreux auteurs, pour définir les liquides ioniques, emploient les termes de "room temperature molten salts" ou de "low temperature molten salts" . . .

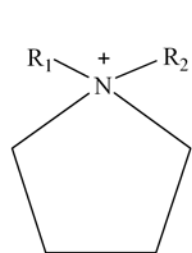
En se basant sur cette définition, il est envisageable d'imaginer une grande quantité de combinaisons de cations et d'anions pour ainsi former des liquides ioniques. Cependant, le choix des ions constituant les liquides ioniques doit satisfaire le concept initial de ces milieux, c'est-à-dire d'être liquide pour des température proche de l'ambiante. Pour satisfaire à cette caractéristique, les liquides ioniques sont constitués le plus souvent d'ions asymétriques et univalents. Le choix du cation et de l'anion, formant ainsi le liquide ionique, s'avère donc important. Généralement, les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique. Le fait de choisir tels ou tels ions pour ainsi former un liquide ionique va également entraîner un changement de ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, acido-basicité, . . .) et présentant des miscibilités sélectives avec de nombreux composés organiques ou inorganiques et des solvants polaires ou non-polaires. C'est pourquoi les liquides ioniques sont très souvent définis par le terme anglo-saxon de "Designer Solvents". Le fait de pouvoir ainsi moduler leurs propriétés, par un choix judicieux du cation et de l'anion, est un atout important.

D'un point de vue environnemental, les liquides ioniques sont considérés comme des fluides pour la "chimie verte" d'une part, puisqu'ils n'ont pas de tension de vapeur mesurable aux températures proches de l'ambiante et sont donc considérés comme non-volatils, donc non-polluants pour l'atmosphère [28]. Et d'autre part, puisque les liquides ioniques sont généralement non-inflammables et non explosifs avec la possibilité de les recycler après leur utilisation.

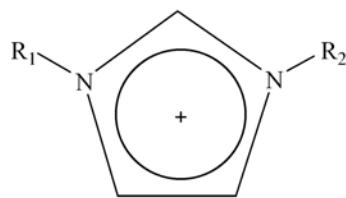
1.2.1.1 Exemples d'ions constituant les liquides ioniques

Actuellement près de mille liquides ioniques sont décrits dans la littérature. Les principaux anions et cations sont représentés dans la Figure 1.1.

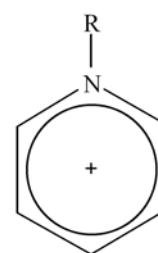
Exemples de cations utilisés pour la formation de liquides ioniques



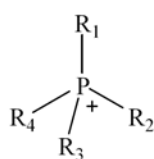
Pyrrolidinium



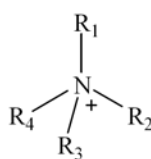
Imidazolium



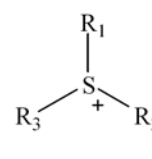
Pyridinium



Phosphonium

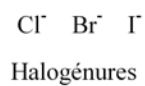


Ammonium

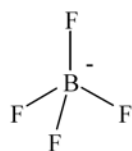


Sulfonium

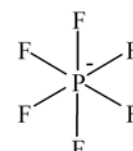
Exemples d'anions utilisés pour la formation de liquides ioniques



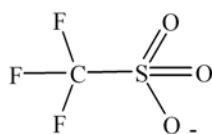
Chloroaluminate (III)



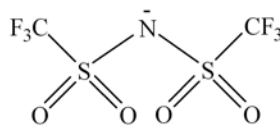
Tetrafluoroborate



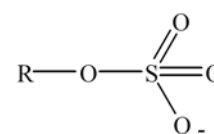
Hexafluorophosphate



Trifluorométhanesulfonate



Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide



Alkyl sulfate

FIG. 1.1 – Exemples d'ions formant les liquides ioniques, où R_i correspond à une chaîne alkyle.

Pour les cations, nous pouvons recenser cinq grandes familles issues de la chimie organique que nous pouvons séparer en deux catégories : les non-cycliques (phosphoniums, sulfoniums et ammoniums) et les cycliques (pyridiniums, imidazoliums et pyrrolidiums). Il est intéressant d'observer l'analogie dans les formules semi-développées des ammoniums et des pyrrolidiums. Cette analogie doit se traduire dans des similitudes dans leurs propriétés thermodynamiques.

Pour les anions, le choix est beaucoup plus grand, les plus fréquemment employés sont les halogénures (chlorure, iodure ou bromure), les dérivés alkylsulfates, le nitrate, le dicyanamide, le thiocyanate, le trifluorométhanesulfonate, le tosylate, l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate ou encore le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

A la vue de ces exemples d'ions pour la formation de liquides ioniques (Figure 1.2), le choix est vaste. Chacune des combinaisons possibles conduit à des utilisations diverses et variées. Cependant, il s'avère que le cation imidazolium est le plus présent dans la littérature. Historiquement, c'est plutôt l'anion qui définit les différentes générations de liquides ioniques.

1.2.1.2 Historique de deux générations de liquides ioniques

Le premier liquide ionique (nitrate d'éthylammonium) a été synthétisé en 1914 [29]. Mais, il a fallu attendre les années 1970 pour voir les premières utilisations des liquides ioniques, aux Etats-Unis pour les besoins en électrochimie.

Les chloroaluminates (III) - première génération de liquides ioniques

Les liquides ioniques de "première génération" sont les chloroaluminates (III) et plus généralement les halogénoaluminates (III) [30]. L'utilisation des ions chloroaluminates ($Al_xCl_{3x+1}^-$) pour former des liquides ioniques a été introduite par Hurley et Wier en 1948 [31]. Ces liquides ioniques ont été initialement étudiés par l'US Air Force [30] puis plus intensivement pour des applications industrielles [32, 33]. Ces liquides sont anhydres et possèdent quelques propriétés qui font d'eux de bons candidats pour le remplacement des solvants organiques communs [31].

Les cations les plus communs sont le pyridinium ou l'imidazolium et l'anion est habituellement le chloroaluminate (III) ($AlCl_4^-$). C'est dans les années 1960, qu'apparaissent les liquides ioniques à base de pyridinium chloroaluminate. La synthèse en 1982 du chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[C_2C_1IM]^+[Cl]^-$) [34], a multiplié l'engouement porté pour les liquides ioniques. En effet, les cations imidazoliums sont reconnus plus stables électrochimiquement que leurs homologues pyridiniums [30].

La purification du chlorure d'aluminium est très importante, parce que la présence d'oxydes peut changer les propriétés chimiques et l'électrochimiques des espèces inorganiques

dissoutes dans les liquides ioniques et donc devenir un poison pour de nombreux catalyseurs. Une attention particulière est également exigée pendant la synthèse de ces liquides ioniques [34], en effet, pendant la préparation de ces sels, l'augmentation de la température peut mener à la création d'impuretés, qui sont généralement difficiles à enlever.

De nombreuses informations sur la masse volumique, la viscosité, la conductivité, la structure, . . . , de ces corps purs sont disponibles dans la littérature, et des données sur les coefficients d'interdiffusivité avec différents solutés sont également disponibles [31, 35, 36]. De plus, ces sels sont des acides de Lewis et ils possèdent des propriétés acido-basiques ajustables suivant l'ajout d'acide (ou de base conjuguée) de Lewis [37]. Puisque le pH changeait selon ses ajouts, on en a déduit que leur comportement dépendait du rapport molaire du chlorure d'aluminium/liquide ionique. La fenêtre électrochimique des liquides dépend de l'acidité, basicité, ou neutralité de la solution.

Cependant, les liquides ioniques de "première génération" sont actuellement moins représentés dans la littérature du fait du nombre limité de réactions qui sont possibles dans ce milieu. De plus, ils sont très sensibles à l'humidité de l'air et à l'eau ceci pouvant engendrer des dégagements d'acide chlorhydrique et de ce fait des dommages pour le procédé et pour l'environnement [38].

Les liquides ioniques stables à l'air et à l'eau - nouvelles générations de liquides ioniques

Les problèmes liés à la purification et à la stabilité des liquides ioniques de "première génération" en présence d'air et d'eau limitent leurs applications. Des recherches ont conduit à la synthèse de liquides ioniques de "seconde génération" contenant par exemple les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) et le cation $\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$. Les premiers travaux effectués par Wilkes et Zaworotko [39] portant sur la stabilité de ces sels sont apparus dans la littérature en 1992. Depuis, ces sels ont connu un réel essor car ils sont plus stables à l'air et à l'eau que leurs homologues halogénures. De plus, leurs caractères hydrophobe pour le PF_6^- et hydrophile pour le BF_4^- (suivant la nature du cation) et leurs miscibilités avec les alcools mais pas avec les hydrocarbures ont permis d'élargir l'éventail de leurs applications [40]. La simplicité de leur synthèse fait qu'aujourd'hui ces fluides sont disponibles dans le commerce. Cependant, il a été démontré que l'anion PF_6^- se dégrade dans certaines conditions libérant ainsi du fluor. Il se dégage sous forme d'acide fluorhydrique, hautement corrosif, ce qui peut présenter de gros problèmes de procédés mais également environnementaux [41]. À la vue de ce problème de dégradation, et du caractère hydrophile du BF_4^- , les chercheurs se sont penchés également vers d'autres ions.

La présence de fluor étant bénéfique pour l'obtention de liquides ioniques, les recherches se sont donc poursuivies sur la stabilité de l'anion contenant du fluor. C'est en prenant l'exemple de l'ion acétate qu'apparaissent les anions trifluorométhanesulfonate (CF_3SO_3^-) et trifluoroacétate (CF_3CO_2^-) issus des travaux de Cooper et d'O'Sullivan [42] constituant la "troisième génération" de liquides ioniques. Ces sels ont la particularité d'être plus stables que leurs homologues de "deuxième génération" limitant alors les rejets de fluor. Cependant, ces anions confèrent aux liquides ioniques une forte miscibilité avec l'eau, limitant alors certaines applications industrielles [43].

La haute miscibilité avec l'eau du CF_3SO_3^- et le problème de dégradation mais aussi la faible coordination du PF_6^- ont conduit, en 1996, le groupe de Bonhôte [43] à s'intéresser à de nouveaux sels à base de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (Ntf_2^-). Ces recherches ont montré que le Ntf_2^- et ses dérivés moins communs possédaient un caractère hydrophobe et une stabilité thermique comparable à celle du CF_3SO_3^- . Ces liquides ioniques de "quatrième génération" sont actuellement très étudiés car l'électron de la charge de l'anion est délocalisé. Cependant, leurs coûts s'avèrent toutefois trop élevés et l'emploi d'ions contenant du fluor peut être un facteur limitant dans des processus de la chimie dite "verte".

Depuis quelques années, la recherche de nouveaux anions sans fluor est donc en cours pour obtenir des liquides ioniques "super-verts" et de moindre coût [44]. La substitution du fluor par d'autres groupements ne doit donc pas influencer les propriétés d'utilisation des liquides ioniques. Actuellement, les groupements phosphinates, sulfates, sulfonates et dicyano sont en émergence avec l'apparition d'anions comme : le paratoluènesulfonate (tosylate), l'octylsulfate, le dicyanamide ou les dérivés dialkylphosphinates (avec généralement de longues chaînes alkyles) [45, 46]. Ces nouveaux sels de "cinquième génération" sont synthétisés pour ainsi essayer de remplacer ceux contenant du fluor ; mais actuellement peu de données sont accessibles pour pouvoir les comparer.

L'arrivée de ces anions conférant aux liquides ioniques une meilleure stabilité à l'air et à l'eau a permis également un accroissement du nombre de combinaisons cations/anions possibles. En effet, de nouvelles familles de cations (ammonium, pyrrolidinium, guanidinium, ...) [47, 48, 49, 50] ont pu être employées pour former des liquides ioniques, le choix ne se limitant plus aux pyridiniums et imidazoliums. Même si les imidazoliums restent de loin les plus employés comme cations de base pour la formation de liquides ioniques.

L'explosion du nombre de candidats viables pour la formation de liquides ioniques est en relation avec l'espoir porté pour ces liquides qui est relié à la diversité de leurs domaines d'applications.

1.2.1.3 Domaines d'applications des liquides ioniques

L'ensemble de ces caractéristiques des liquides ioniques a engendré un véritable engouement scientifique qui est traduit par la multiplication des recherches et des brevets utilisant les liquides ioniques. Cet engouement se mesure au nombre d'articles parus avant et depuis 1995. Avant 1995, on recensait une vingtaine d'articles par an. En 2005, près de 1306 articles ont été publiés comportant le terme "ionic liquids". Plusieurs articles de reviews sont disponibles dans la littérature, le plus complet est celui proposé par Hu et Xu en 2006 [51]. Ce nouvel élan porté pour les liquides ioniques est sûrement dû au potentiel et à l'espoir qui réside dans cette nouvelle classe de fluides technologiques [52]. En guise d'exemples, nous pouvons citer l'intérêt porté à ces fluides comme milieu réactionnel pour la catalyse homogène (en particulier biphasique) concernant des réactions d'hydrogénation [53], d'oxydation [54], de Diels-Alder [55], de dimérisation [56, 57, 58]. D'autres applications émergentes concernent les réactions en électrochimie [59], en biocatalyse [60], les séparations gaz/liquide et liquide/liquide [61, 62].

Cet intérêt a été traduit dans la mise en place de deux procédés industriels utilisant la technologie des liquides ioniques. Depuis le milieu des années 1990, l'IFP utilise les liquides ioniques pour la dimérisation des oléfines dans le procédé Difasol [58]. Le second exemple d'utilisation des liquides ioniques dans l'industrie est le procédé BASIL, "Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids", conçu par la société BASF en 2002, pour la formation d'alkoxyphenylphosphines [52, 62].

1.2.2 Synthèse et purification

1.2.2.1 Les voies de synthèses

Deux types de réactions, de quaternisation ou d'échange anionique, sont utilisées pour la formation de liquides ioniques. Les réactions de quaternisation se font généralement en une étape et permet d'obtenir principalement les liquides ioniques contenant les anions halogénures. La synthèse des liquides ioniques par échange de l'anion se fait en règle générale en deux étapes. Lors de la première étape, on introduit le cation désiré puis dans une seconde étape on incorpore l'anion choisi pour former notre liquide ionique par un échange anionique. Un exemple illustrant ces deux voies de réactions est placé dans la Figure 1.2 où : le cation de référence est un ammonium quaternaire $\text{NR}'\text{R}_3^+$, l'anion X^- est un halogénure et A^- un anion conduisant à des liquides ioniques de seconde génération.

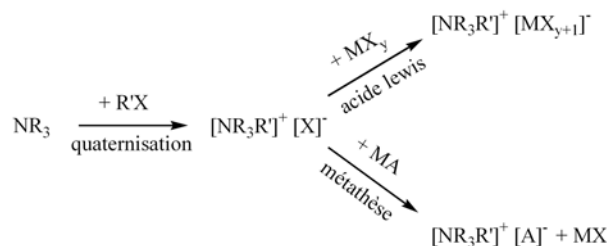


FIG. 1.2 – Principales voies de synthèses des liquides ioniques [63].

1.2.2.2 Purification des liquides ioniques

Du fait que les liquides ioniques ont une pression de vapeur non détectable dans des conditions de températures proches de l'ambiante, pendant très longtemps, de nombreux scientifiques pensaient qu'il était impossible de purifier les liquides ioniques par distillation. Très récemment, Earle *et al.* [64] sont parvenus à distiller certains liquides ioniques sous hautes températures comprises entre 473 et 573 K et basse pression. Les liquides ioniques sont donc volatils même si leurs pressions de vapeurs saturantes sont très faibles [64, 65, 66, 67, 68]. Il en résulte que l'observation d'une tension de vapeur à hautes températures va permettre d'améliorer dans un futur proche la pureté des liquides ioniques en utilisant les techniques de distillation. Dans cette partie, nous présenterons succinctement quelques exemples de purification suivant les voies de synthèses utilisées et les impuretés souvent présentes dans les liquides ioniques. La distillation est souvent employée pour séparer la plupart des impuretés volatiles présentes dans les liquides ioniques.

Dans les synthèses de liquides ioniques par quaternisation, les impuretés les plus g nantes sont les réactifs qui n'ont pas réagi. Si, nous prenons l'exemple des liquides ioniques à base du cation imidazolium, lors de la synthèse il est possible que tout le 1-méthylimidazole n'ait pas réagi. La présence, même en petite quantité de ce réactif, peut causer des problèmes dans beaucoup d'applications. En outre, son haut point d'ébullition (471 K) signifie qu'il est difficile à enlever des liquides ioniques. Bien que cela ne résolve pas le problème, dans ses travaux, Holbrey [69] a utilisé une détermination colorimétrique qui permet de quantifier cette impureté avant l'utilisation d'un liquide ionique. La solution la plus employée pour le moment est de mettre l'alcane halogéné en excès ceci limitant les traces de 1-méthylimidazole.

La purification de liquides ioniques formés par métathèse peut poser différents problèmes. Dans ce cas, les impuretés les plus communes sont les anions halogénures, ou les cations indésirables très difficilement séparés du produit final. La présence de telles impuretés peut être extrêmement nuisible à la performance des liquides ioniques, particulièrement dans des applications utilisant des catalyseurs à base de métaux de transition. En général, ce problème réside pour les liquides ioniques hydrophiles, car pour les hydrophobes, le fait de les laver

abondamment avec de l'eau permet d'éliminer les traces d'ions dans ces sels. La présence d'ions halogénures doit être contrôlée pour s'assurer de la pureté des liquides, car l'ensemble des propriétés de ces fluides peut être dramatiquement bouleversé par la présence de tels ions [70].

L'ensemble des solvants de réaction est généralement facilement extractible en chauffant le liquide ionique sous le vide. Cependant, un conditionnement rigoureux sous vide du liquide ionique est nécessaire, car dans le cas contraire, l'eau présente dans l'atmosphère contamine de nouveau le liquide ionique. C'est pourquoi, l'eau est considérée comme étant l'impureté la plus importante dans les liquides ioniques [63].

1.2.2.3 Commercialisation des liquides ioniques

De plus en plus de sociétés synthétisent des liquides ioniques pour ensuite les commercialiser. Actuellement, nous pouvons recenser près de 300 liquides ioniques disponibles dans le commerce. Sigma-Aldrich, Sachem, C-Tri, Merck, Acros Organics, Fluka, . . . , proposent une large gamme de liquides ioniques suivant différents cations et anions. Ils proposent également différentes puretés pouvant aller de 95 à 99,9%. La société Cytec Canada *Inc.*, qui est pionnière dans la chimie du phosphore, a développé une gamme très étendue de liquides ioniques à base du cation tétraalkylphosphonium. Depuis quelques années, des sociétés ne se consacrent qu'à la commercialisation de nombreux liquides ioniques c'est le cas en Allemagne et en France avec respectivement les sociétés Solvent Innovation, IoLiTec et Solvionic.

1.2.3 Toxicité et devenir dans l'environnement

Pour satisfaire, les points 4 ("la création de produits chimiques moins nocifs"), 5 ("des solvants plus sécuritaires") et 10 ("la conception de produits biodégradables") des douze principes directeurs de la chimie verte, il est nécessaire de connaître la biodégradabilité, la toxicité et la recyclabilité des liquides ioniques. De nombreux travaux ont montré que les liquides ioniques sont recyclables [71] mais qu'en est-il de leur biodégradabilité et de leur toxicité?

1.2.3.1 Les liquides ioniques sont-ils biodégradables ?

Par définition, la biodégradabilité est la caractéristique d'une substance à être transformée ou détruite par des micro-organismes (généralement des bactéries) ou par des facteurs ou agents biologiques qui sont naturellement présents dans l'environnement. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit xénobiotique. Les substances ou composés, peu ou difficilement biodégradables, constituent

donc des polluants pour l'environnement. Ils peuvent en effet être persistants, cumulatifs et nuisibles pour la faune et la flore.

Scammells *et al.* [71, 72, 73, 74] ont observé que les liquides ioniques à base du cation 1,3-dialkylimidazolium (généralement le $C_4C_1IM^+$) sont très difficilement biodégradés par des micro-organismes. Les liquides ioniques constitué de l'anion octylsulfate seraient les plus biodégradables [72]. Afin d'accroître la biodégradation des liquides ioniques avec des micro-organismes, ces auteurs ont montré qu'il était nécessaire de fonctionnaliser une des chaînes alkyle présente sur le 1,3-dialkylimidazolium. Si bien qu'en incorporant un groupement ester sur une des chaînes alkyle et en utilisant l'anion octylsulfate, le liquide ionique ainsi formé est biodégradable [72, 74].

Actuellement, la biodégradabilité des liquides ioniques communément employés, comme le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$, $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ et $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, n'a pas encore été prouvée, ce qui ne veut pas encore dire que ces liquides ioniques ne sont pas biodégradables.

1.2.3.2 Les liquides ioniques sont-ils écotoxiques ?

Le terme "écotoxicologie" a été introduit par Truhaut en 1969 et était dérivé des mots "écologie" et "toxicologie". Jusque-là, les études de toxicologie concernaient principalement les effets néfastes des toxiques sur l'homme. L'écotoxicologie prend ainsi en compte les effets des produits chimiques dans le contexte de l'écologie. D'où des substances sont dites écotoxiques si elles présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement [75]. Les tests écotoxicologiques utilisés pour l'estimation de l'écotoxicité des liquides ioniques sont en grande partie des test effectués sur des bactéries (Test Microtox) ou sur des algues. Ces tests permettent de déterminer la concentration efficace 50% (EC-50) sur des paramètres type mortalité, croissance, ..., vis-à-vis des espèces mises en expérimentation.

Depuis 2004, de plus en plus d'études portent sur la toxicité des liquides ioniques. C'est l'équipe de Jastorff *et al.* en 2003 [76] qui a émis les premières conclusions sur les risques potentiels environnementaux liés à l'utilisation des liquides ioniques. Dans cet article, ils ont souligné que l'emploi des liquides ioniques n'aurait pas d'impact majeur sur l'environnement mais l'incertitude par rapport à ces premiers résultats reste grande. La seule conclusion non réfutable est que le risque s'accroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation des liquides ioniques [76, 38]. Cette conclusion a été vérifiée par de nombreux auteurs [71, 77, 78, 79]. Matsumoto *et al.* [80] ont également montré dans leurs travaux que certaines bactéries pourraient se développer aussi bien en présence qu'en absence de liquide ionique et que l'augmentation de la chaîne alkyle présente sur le cation du liquide ionique provoque une baisse de l'activité microbienne.

Le choix de l'anion a également un impact sur la toxicité mais il serait moins prononcé que celui du cation [81]. Cet impact serait lié à la nature hydrophobe ou hydrophile des liquides ioniques [81, 82]. Les liquides ioniques hydrophiles seraient plus dangereux que leurs homologues hydrophobes. La conclusion la plus importante de ces travaux, résumé dans le Tableau 1.2, est que les liquides ioniques s'avèrent être plus toxiques que les solvants moléculaires usuels [73, 83, 84].

TAB. 1.2 – *Ecotoxicité exprimée par la concentration efficace 50% (EC-50 /ppm) de composés usuels et de liquides ioniques [83].*

solvant moléculaire	EC-50 /ppm	liquide ionique	EC-50 /ppm
o-Xylène	9,25	$[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Br}]^-$	1,17
Phénol	30,76	$[\text{C}_6\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Br}]^-$	6,44
Toluène	31,74	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Cl}]^-$	897,47
Benzène	108,05	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	966,24
Chloroforme	1199,33	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Br}]^-$	2248,38
1-méthylimidazole	1218,20		
Dichlorométhane	2532,33		
Acétone	19311,14		
Méthanol	101068,50		

D'après cette recherche bibliographique, nous avons pu montrer différentes caractéristiques des liquides ioniques qui font d'eux de bons candidats pour le remplacement des solvants volatils utilisés dans les industries chimiques. Tout d'abord, les liquides ioniques peuvent être considérés comme non-volatils même si de récentes recherches ont montré qu'ils possédaient des pressions de vapeur saturantes mesurables (proches de 1 Pa à 500 K [66]). Actuellement, cette très légère "volatilité" serait d'ailleurs perçue comme un avantage dans le but d'obtenir, par distillation, des liquides d'une plus grande pureté moléculaire [64]. De plus, certains liquides ioniques sont reconnus comme biodégradables, non-inflammables et recyclables. Le seul point négatif réside dans leur toxicité, même si cet argument ne peut être pris en compte qu'en cas de pollution accidentelle du fait qu'à température ambiante le risque de contamination par inhalation est négligeable. Le potentiel des liquides ioniques s'est traduit concrètement dans leur utilisation dans deux procédés industriels (Difasol - IFP et BASIL - BASF). Par ailleurs, le fait qu'ils soient des solvants aux propriétés modulables laissent imaginer des utilisations futures dans différents domaines de la chimie.

1.3 Approches et stratégies

Le développement des liquides ioniques dans des applications industrielles ne peut être effectifs qu'après une recherche interdisciplinaire où la physico-chimie joue un rôle important dans plusieurs étapes. Depuis 2003, l'engouement scientifique pour ces fluides s'est traduit par la multiplication des recherches portant sur la caractérisation des liquides ioniques par toutes les approches, incluant bien entendu la thermodynamique. Cependant, les liquides ioniques restent encore mal connus du fait de leur diversité et de la présence d'impuretés dans ces liquides qui influencent leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques.

Un travail préliminaire effectué au Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères (LTSP) a été de se concentrer sur l'ensemble des données concernant les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs ou en mélange avec d'autres fluides présentées dans la littérature afin de choisir l'orientation à prendre pour ces travaux de thèse. L'ensemble des publications étudiées provient à la fois de laboratoires spécialisés dans la physico-chimie et de laboratoires plus orientés vers la synthèse ou sur les applications des liquides ioniques. Ces articles ont été répertoriés dans un fichier *Reference Manager*, où nous pouvons recenser près de huit cent articles. Ce programme permet un tri facile des articles, qui se fait soit par date de parution, soit par Référence ID (nom du premier auteur et date de parution), soit par le nom du premier auteur ou par titre de l'article. De plus, ce programme permet d'accéder directement aux provenances, aux mots clés et aux abstracts des articles répertoriés. Un maximum d'informations a été aussi accumulé sur les propriétés thermophysiques et caractérisant les équilibres entre phases des liquides ioniques. Dans le but d'un accès rapide aux données référencées dans les articles, nous avons effectué une base de données sous *Excel*. Dans cette base de données, nous nous sommes dans un premier temps consacrés aux propriétés des corps purs comme les masses volumiques et les viscosités en fonction de la température et de la pression, les températures de fusion et de décomposition, la conductivité et les fenêtres électrochimiques des liquides ioniques purs. Chaque liquide ionique est décrit par sa voie de synthèse et les impuretés présentes dans le cas où elles sont stipulées. Chaque propriété est recensée, suivant la méthode expérimentale employée, les domaines de température et de pression étudiées. Dans un second temps, en suivant la même méthodologie, nous nous sommes penchés sur les propriétés de mélanges contenant des liquides ioniques et des fluides moléculaires, comme les équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide et ternaires (liquide-liquide-liquide, liquide-gaz-gaz, liquide-liquide-vapeur).

L'objectif de cette thèse était d'élargir les connaissances des propriétés thermophysiques des liquides ioniques ainsi que de leurs mélanges avec d'autres fluides. Une première étape a été la sélection, en concertation avec les partenaires impliqués dans ce projet, de liquides ioniques. Les sept liquides ioniques étudiés sont représentés dans la Figure 1.3.

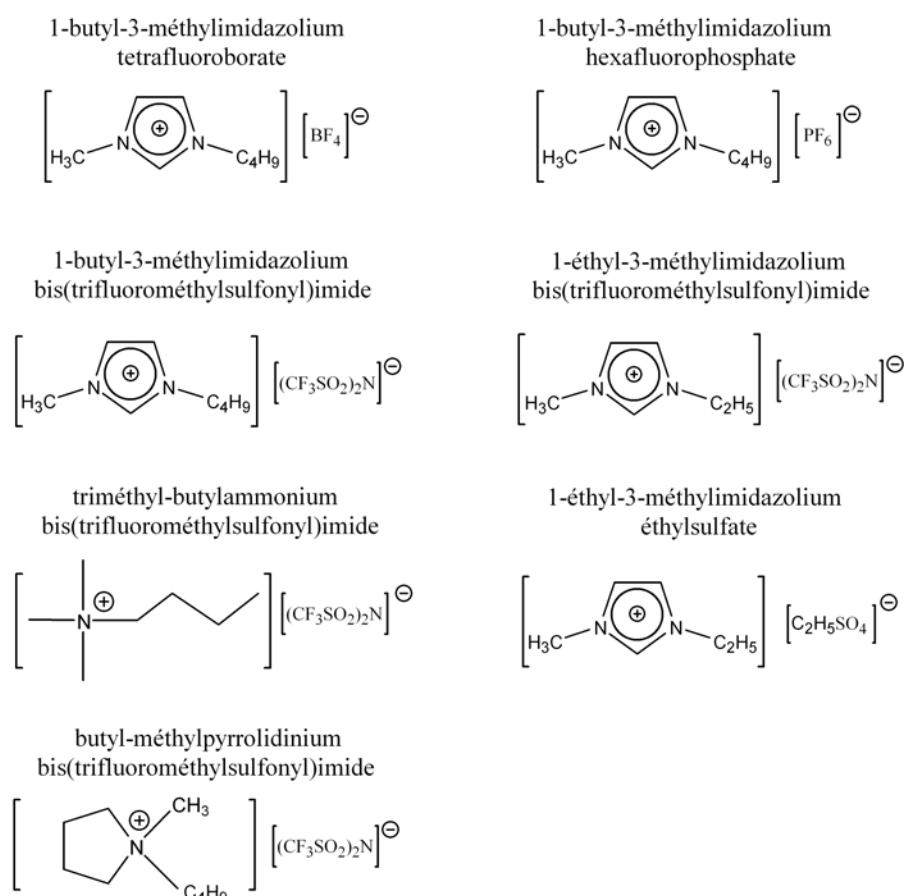


FIG. 1.3 – Formules semi-développées des liquides ioniques utilisés durant ce travail.

Ces sept liquides ioniques nous ont permis d'étudier l'impact du cation sur les propriétés des sels composés de l'anion Ntf_2^- suivant la longueur de la chaîne alkyle sur l'imidazolium ($\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$ et $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$) et suivant la présence d'un cycle (aromatique $\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$ et $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$, non aromatique $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}^+$) ou non (N_{4111}^+). Nous avons également pu étudier l'impact de l'anion sur les propriétés des liquides ioniques composés des cations $\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$ et $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$ suivant la nature hydrophile (C_2SO_4^- et BF_4^-) ou hydrophobe (PF_6^- et Ntf_2^-) des anions, suivant la présence de fluor (Ntf_2^- , PF_6^- et BF_4^-) ou non (C_2SO_4^-) et enfin suivant la géométrie de l'anion symétrique (PF_6^- , Ntf_2^- et BF_4^-) ou asymétrique (C_2SO_4^-). Enfin, nous avons sélectionné le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ car ils sont très étudiés dans la littérature ce qui nous a permis d'estimer l'exactitude des résultats obtenus.

Après avoir mis en place un protocole expérimental de conditionnement sous vide ou sous atmosphère inerte des liquides ioniques et après avoir identifié les impuretés (notamment eau et halogénures) présents dans ces sels, nous nous sommes intéressés d'une part à leurs propriétés thermophysiques (volumétrique et viscosimétrique) et d'autre part à leurs propriétés d'équilibres entre phases.

La première partie des mesures réalisées a donc été consacrée à l'étude thermophysique des liquides ioniques et de leurs mélanges avec l'eau. L'eau a été choisie pour cette étude car c'est l'impureté la plus importante dans les liquides ioniques, mais aussi, parce qu'elle est très souvent présente dans de nombreux procédés industriels de façon volontaire ou non. Nous avons tout d'abord mesuré, à pression atmosphérique, les masses volumiques et les viscosités des liquides ioniques purs en fonction de la température jusqu'à 383 K puis en fonction de la composition en eau entre 273 à 343 K. L'étude thermophysique s'est ensuite poursuivie avec l'étude de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température (jusqu'à 423 K) et de la pression (jusqu'à 40 MPa) ce qui a permis d'accéder à leurs coefficients mécaniques. Enfin, un modèle de prévision simple de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température a été développé.

La deuxième partie de mesures a consisté en l'étude des équilibres entre phases associant un liquide ionique à un autre fluide. Différentes stratégies ont été utilisées pour quantifier l'importance de la nature et de la taille du soluté sur leurs équilibres avec des liquides ioniques. Les solutés de petites tailles, gazeux aux températures étudiées, ont tout d'abord été envisagés. La solubilité de huit gaz, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthane, l'azote, l'oxygène, l'argon et l'hydrogène, a été étudiée expérimentalement dans des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 283 et 343 K pour des pressions proches de l'atmosphérique. Ces gaz ont été choisis pour leurs utilisations dans le domaine industriel et/ou à cause de leur nature et structure moléculaire. L'étape suivante, a été l'étude de la miscibilité des liquides ioniques avec de plus grosses molécules polaires qui sont liquides aux températures ambiantes. Pour cette étude nous avons sélectionné différents liquides de la famille des alcools et l'eau. La miscibilité des liquides ioniques avec l'eau et avec trois alcools (le hexan-1-ol, le hexan-1,2-diol et le cyclohexanol) a été étudiée expérimentalement en fonction de la température le long de la ligne de pression de saturation du liquide volatil et à pression atmosphérique dans des liquides ioniques. Ces trois alcools ont été sélectionnés pour comprendre l'importance de la polarité, du nombre de groupe OH, et de l'influence de la géométrie de ces alcools. C'est l'importance de l'eau comme milieu réactionnel, solvant industriel et, d'un point de vue plus fondamental, comme liquide polaire avec de fortes interactions moléculaires spécifiques, qui nous a conduit à l'étude de sa solubilité dans des liquides ioniques.

1.4 Caractérisation, conditionnement et contamination avec l'eau des liquides ioniques utilisés pour cette étude

1.4.1 Caractérisation des liquides ioniques étudiés

1.4.1.1 Provenances des liquides ioniques sélectionnés

Nous avons utilisé deux liquides ioniques provenant de trois sociétés : le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ de Sigma Aldrich (pureté molaire $> 97\%$, noté : $_{SA}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$) et de Solvionic (pureté molaire $> 98\%$, noté : $_{Solv}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$), et le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ de Acros Organics (pureté molaire $> 99,9\%$, noté : $_{AO}[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$) et de Solvionic (pureté molaire $> 99,9\%$, noté : $_{Solv}[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$).

Les liquides ioniques $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$, $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ et $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ ont été fournis par l'équipe du Professeur P. Wasserscheid. Le $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ a été synthétisé par l'équipe du Docteur H. Olivier-Bourbigou.

Synthèses des liquides ioniques

Les synthèses des liquides ioniques n'ont pas été réalisées dans le cadre de la thèse, mais la connaissance des voies de synthèses de chacun des liquides ioniques est très importante pour l'estimation des impuretés présentes dans ces fluides qui peuvent influencer leurs propriétés physico-chimiques, c'est pourquoi, nous avons jugé utile de les mentionner. Quatre d'entre eux ont été synthétisés par métathèse de l'anion et le dernier par une réaction de quaternisation.

La synthèse de ce $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ (Figure 1.4) a été réalisée par l'équipe du Docteur H. Olivier-Bourbigou à partir de la réaction entre le $[C_4C_1Pyrro]^+[Cl]^-$ et le $LiNtf_2$.

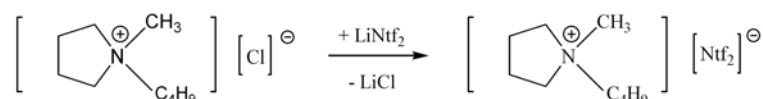


FIG. 1.4 – Synthèse du $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$.

La synthèse de $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ (Figure 1.5) a été réalisée à partir de la réaction entre le $[C_4C_1IM]^+[Cl]^-$ et le $LiNtf_2$. Le $[C_4C_1IM]^+[Cl]^-$ provient de la société Solvent Innovation (pureté moléculaire $> 98\%$). Pour obtenir une meilleure pureté, ce sel a été préalablement dissous dans l'éthanol puis recristallisé dans l'acétone. Après ce traitement, le Laboratoire du Professeur P. Wasserscheid annonce une pureté moléculaire du $[C_4C_1IM]^+[Cl]^- > 99,5\%$.

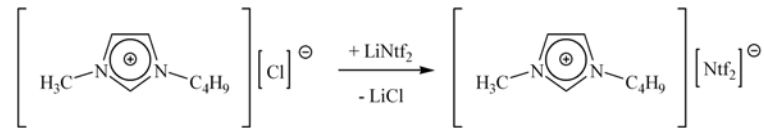


FIG. 1.5 – Synthèse du $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

La synthèse du $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ (Figure 1.6) a été réalisée à partir de la réaction entre le $[C_4C_1IM]^+[Br]^-$ et le $LiNtf_2$.

Le $[C_4C_1IM]^+[Br]^-$ provient de la société Solvent Innovation (pureté moléculaire après purification $> 99,5\%$).

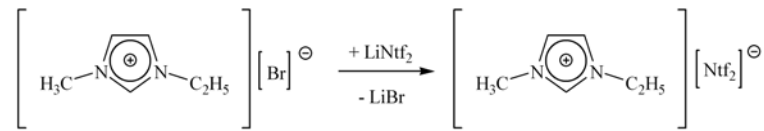


FIG. 1.6 – Synthèse du $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

La synthèse du $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ (Figure 1.7) a été réalisée en deux étapes, lors de la première étape, le cation N_{4111}^+ a été formé suite à la réaction entre la N,N-diméthylbutylamine et le diméthylsulfate. Lors de la seconde, le liquide ionique est formé par un échange anionique entre le $[N_{4111}]^+[C_1SO_4]^-$ et le $LiNtf_2$.

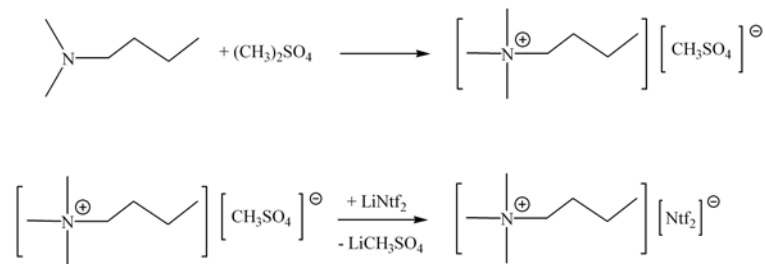


FIG. 1.7 – Synthèse du $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$.

Une réaction de quaternisation a été employée pour synthétiser le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ entre le méthylimidazolium et le diéthylsulfate (Figure 1.8).

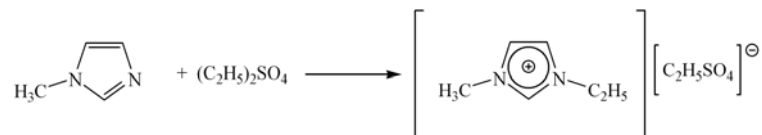


FIG. 1.8 – Synthèse du $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$.

De ces synthèses, il en résulte que les liquides ioniques $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ et $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ ne possèdent pas d'impuretés de type halogénures. Le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ et $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ peuvent donc présenter entre autre des impuretés de Bromure pour le premier liquide et de chlorure pour les deux autres.

1.4.1.2 Caractérisation des liquides ioniques - quantité d'halogénures

Les quantités de chlorure ont été mesurées pour deux liquides commerciaux le $_{SA}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et le $_{AO}[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ au LTSP par la méthode de Möhr (Titration par le nitrate d'argent). Des mesures complémentaires des ions halogénures ont été effectuées pour le $_{SA}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ au QUILL de l'Université de Belfast par chromatographie ionique. Les liquides provenant de l'Université d'Erlangen ou de l'IFP ont été caractérisés par leurs soins.

Les résultats obtenus pour cette étude sont regroupés dans le Tableau 1.3, où les quantités d'ions halogénures (w/w)_{halog.} sont exprimés en ppm. Dans ce tableau, nous avons également reporté les voies de synthèse des liquides ioniques non commerciaux.

Les quantités d'halogénures dans nos sels n'excèdent pas 165 ppm et dans la majorité des cas elles sont inférieures à la limite de détection des techniques employées pour les caractérisations. La détermination des ions chlorures pour le $_{SA}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ a été effectuée suivant deux techniques et les résultats concordent. Cette quantité de chlorure est quand même légèrement supérieure à la quantité obtenue dans le cas du $_{Solv}[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$. Cette même remarque est observable dans le cas des deux liquides $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$. Nous verrons dans le prochain chapitre, si cette différence de concentration, suivant les deux lots de liquides ioniques, a une influence ou non sur la masse volumique du liquide ionique.

Pour les liquides non-commerciaux, les quantités de chlorure ou de bromures ne sont pas détectables.

TAB. 1.3 – Quantités d'halogénures présentes dans les différents liquides. 1 : Cl^- ; 2 : Br^- ; mesurées par a : titration par $AgNO_3$; b : chromatographie ionique.

liquide ionique	voie de synthèse	$(w/w)_{halog.} / ppm$
$AO[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$		$100^{1,a}$
$Solv[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$		$< 50^{1,b}$
$SA[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$		$(100^a - 165^b)^1$
$Solv[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$		$< 50^{1,b}$
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	métathèse	$< 50^{1,b}$
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	métathèse	$< 50^{2,b}$
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	métathèse	-
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	quaternisation	-
$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	métathèse	$< 75^{1,a}$

1.4.2 Conditionnement et contamination des liquides ioniques

Avant d'étudier les propriétés physico-chimiques des sept liquides ioniques, il est nécessaire de les traiter pour ainsi éliminer toute trace d'eau ou de solvant et de quantifier les quantités d'eau résiduelle après traitement. Pour éliminer toute trace de solvant et d'eau, une installation a été construite (Figure 1.9) au LTSP qui permet de traiter sous vide les liquides ioniques et de les conditionner sous azote.

Le liquide ionique est introduit dans un recipient "schlenk" (S) raccordé à l'installation, puis mis sous agitation magnétique. La première étape du traitement des liquides ioniques consiste à dégazer et sécher sous vide à 303 K pendant 15 heures dans la zone de traitement. La seconde étape (conditionnement) consiste à introduire le gaz inerte dans la zone de conditionnement. Pour toutes les mesures effectuées avec les liquides ioniques conditionnés sous azote, une quantité de liquide ionique est prélevée dans le schlenk à l'aide d'une seringue lueur lock préalablement remplie de gaz en prenant soin d'éviter tout contact avec l'atmosphère. Cependant, nous ne pouvons pas empêcher la solubilisation du gaz inerte (l'azote) dans le liquide ionique. Celle-ci est tout de même limitée car le mélange liquide ionique- N_2 n'est pas placé sous agitation magnétique, de plus, l'azote est un gaz inerte qui est très peu soluble dans le liquide ionique et les différentes mesures sont effectuées immédiatement après introduction du gaz dans le schlenk. Pour toutes les mesures effectuées, l'influence de la solubilité de l'azote dans les liquides ioniques sera négligée.

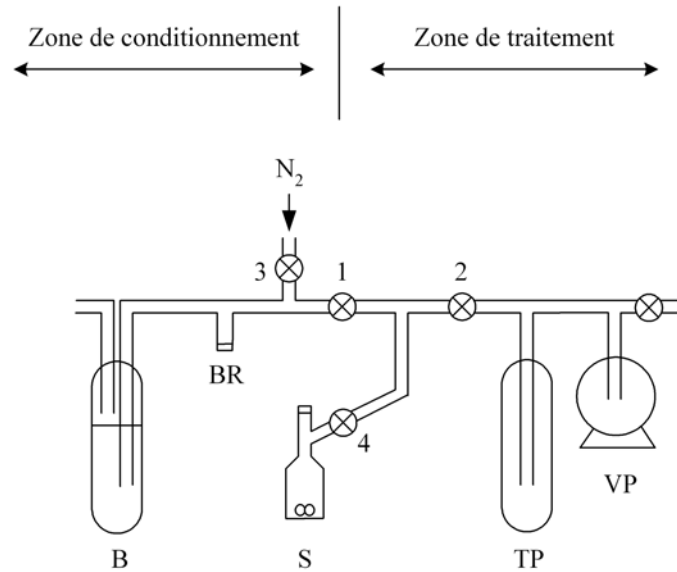


FIG. 1.9 – Appareil de traitement et de conditionnement sous azote des liquides ioniques. VP : pompe à vide ; TP : piège froid ; BR : bouchon à jupe rabattable ; B : bulleur ; S : "schlenk" contenant le liquide ; 1, 2, 3, 4 et 5 : vannes. .

Pour les sept liquides ioniques étudiés, nous avons dans un premier temps fait des tests concernant le temps et la température du séchage sous vide des liquides ioniques. Il s'est avéré qu'à partir de 15 heures à 303 K la quantité d'eau reste constante dans les liquides ioniques. C'est pourquoi, durant l'ensemble de nos mesures, nous avons choisi ces conditions opératoires. L'ensemble des liquides ioniques ayant été conditionné est noté : \mathbf{IL}_{sec} .

Afin de comprendre l'influence de l'eau sur les propriétés des liquides ioniques, nous avons contaminé, les liquides ioniques hydrophobes, avec de l'eau tridistillée dégazée. Pour cela, de l'eau a été ajoutée après avoir conditionné les liquides ioniques jusqu'à l'obtention de deux phases (une phase aqueuse et une phase comprenant le liquide ionique et l'eau). Ce mélange a été ensuite mis sous agitation magnétique à 293 K jusqu'à ce que la composition en eau dans le liquide ionique soit constante (soit environ une semaine). L'ensemble des liquides ioniques ayant été artificiellement contaminé, jusqu'à la saturation par l'eau à 293 K, est noté : \mathbf{IL}_{sat} .

1.4.3 Mesures des quantités d'eau dans les liquides ioniques

La détermination de la teneur en eau dans les liquides ioniques a été effectuée par un titrage volumétrique Karl-Fischer (Mettler Toledo DL31). Cette détermination repose sur la réaction suivante :



Cette réaction s'effectue en milieu non-aqueux, nous avons choisi le méthanol (Acros Organics ; pureté moléculaire $> 99,9\%$) comme solvant durant les titrations car les liquides ioniques sont miscibles dans cet alcool. Le titrage Karl-Fischer utilise une indication bivol-tamétrique. Un faible courant de polarisation constant est appliqué à une électrode à deux pointes de platine. Lors de cette réaction, tant que l'iode ajouté réagit avec l'eau, la solution titrante ne contient pas d'iode libre. Une forte tension est nécessaire pour maintenir le courant de polarisation appliqué à l'électrode constant. Dès que toute l'eau a réagi avec l'iode, la solution titrante contient de l'iode libre. Cette iode rend la solution conductrice. Une différence de potentiel est alors observée entre la cathode et l'anode de l'électrode de platine qui marque la fin de la titration. La quantité d'eau peut donc être calculée en connaissant le volume d'iode consommé durant la réaction d'oxydo-réduction et la masse d'échantillon introduite.

Les résultats obtenus pour l'étude des quantités d'eau des liquides ioniques après conditionnement et après contamination par l'eau sont regroupés dans le Tableau 1.4, les quantités d'eau présentées sont les valeurs moyennes des différentes titrations effectuées pour chacun des liquides ioniques. Les quantités d'eau dans les liquides ioniques sont exprimées en fraction massique (w_{eau}) et en fraction molaire (x_{eau}), en sachant que :

$$w_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{IL}} \quad (1.2)$$

où m_{IL} et m_{eau} sont respectivement la masse du liquide ionique et la masse d'eau obtenue à partir des titrations Karl-Fischer.

$$x_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{IL}} \quad (1.3)$$

où n_{IL} et n_{eau} sont respectivement les nombres de moles de liquide ionique et d'eau.

TAB. 1.4 – Masses molaires des liquides ioniques (M_{IL} /g mol⁻¹) et quantités d'eau présentes dans les différents liquides.

IL	M_{IL}	$10^3 w_{eau}$		$10^3 x_{eau}$	
	/g mol ⁻¹	IL_{sec}	$IL_{sat.}$	IL_{sec}	$IL_{sat.}$
$AO[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	284,18	0,19	26,8	3,0	303
$Solv[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	284,18	0,15	26,7	2,4	302
$SA[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	226,03	0,69	Miscible	8,6	Miscible
$Solv[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	226,03	0,40	Miscible	5,0	Miscible
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	419,37	0,05	19,9	1,2	321
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	391,31	0,05	19,8	1,1	305
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	396,38	0,07	14,3	1,5	242
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	236,29	0,10	Miscible	1,3	Miscible
$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	422,41	0,05	-	1,2	-

Dans de nombreux travaux, la comparaison des quantités d'eau est effectuée avec les résultats exprimés en fraction massique [63, 43, 89]. Cependant, la notion d'hydrophobicité tient compte du nombre de moles d'eau présentes dans une mole de fluide. Il en résulte donc que la comparaison de la quantité d'eau doit s'effectuer avec les résultats exprimés en fraction molaire et non massique.

La forte différence entre les deux types de fractions est due à la grande masse molaire des liquides ioniques. Ceci conduit à une différence d'un ordre de magnitude entre la fraction molaire et la fraction massique. Les quantités d'eau pour les IL_{sec} sont de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-3} en fractions massique et molaire respectivement. Les liquides ioniques hydrophobes saturé par l'eau contiennent à 293 K typiquement entre 0,01 et 0,03 d'eau en fraction massique ce qui correspond à des fractions molaires atteignant 0,32. Il en résulte que les liquides ioniques peuvent contenir jusqu'à 32% molaires en eau à température ambiante. Pour chaque liquide ionique hydrophobe saturé, la fraction molaire obtenue lors de la saturation par l'eau à 293 K est notée $x_{eau}^{sat.293K}$. Les résultats des quantités d'eau exprimées en fractions massiques montrent que le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ est le plus hydrophobe et le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ est le moins hydrophobe. Cependant, en suivant les fractions molaires, nous remarquons que le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ est toujours le plus hydrophobe par contre, le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ n'est plus le moins hydrophobe mais c'est le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$. La longueur de la chaîne alkyle sur

le noyau imidazolium n'affecte pas ou très peu la quantité d'eau après saturation car les quantités d'eau après saturation à 293 K sont identiques pour le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$. Ce résultat est conforme à la littérature, en effet, Bonhôte et *al.* [43] et Kato et *al.* [90] ont également émis la même conclusion, bien que la quantité d'eau à saturation mesurée par l'équipe de Bonhôte ($w_{\text{eau}} = 14000$) soit inférieure à la notre de 30%. Cette différence doit certainement s'expliquer soit par des mesures effectuées à des températures différentes ou soit par la présence d'impuretés. Durant l'ensemble de nos mesures, nous avons utilisé les liquides ioniques artificiellement contaminés et conditionnés pour étudier différentes propriétés thermophysiques ou d'équilibres entre phases. Les quantités d'eau présentées dans le Tableau 1.4 ont été vérifiées avant et après chaque mesure sans observer de grandes différences en terme de composition (i.e. inférieures à 0,5% et à 5% pour respectivement les liquides saturés et ceux secs).

Chapitre 2

Propriétés thermophysiques



La connaissance de la masse volumique et de la viscosité des liquides ioniques purs et en mélanges avec des espèces moléculaires sur des gammes étendues de température et de pression est aussi importante au niveau industriel que fondamental. D'une part, ces deux propriétés sont nécessaires pour la réalisation de tout procédé. D'autre part, d'un point de vue fondamental, le manque de données expérimentales dans le cas des hautes pressions constitue une contrainte majeure au développement de nouveaux modèles. Ceux-ci permettent d'élaborer des stratégies de prévision de propriétés de transport faisant intervenir comme un des paramètres principaux la masse volumique. La masse volumique est, de plus, une grandeur importante dans l'expression fonctionnelle de la viscosité.

Durant ce travail de thèse, nous avons donc choisi d'étudier ces deux propriétés pour l'ensemble des sept liquides ioniques purs sur une gamme de température comprise entre 293 et 413 K. Pour la densité, notre étude s'est également poursuivie aux pressions élevées allant jusqu'à 40 MPa.

De plus, afin de comprendre les effets de l'eau sur ces propriétés, nous avons travaillé sur des mélanges (liquide ionique - eau) à pression atmosphérique. Les masses volumiques de ces mélanges ont été mesurées en fonction de la composition et de la température entre 293 et 343 K. Cette étude a été réalisée sur l'ensemble de la gamme des compositions en eau pour les liquides ioniques hydrophiles et jusqu'à la composition de saturation obtenue à 293 K pour les liquides ioniques hydrophobes. Ces données nous permettent ainsi de calculer les volumes molaires d'excès pour chacun des mélanges binaires associant un liquide ionique à l'eau. Nous avons également mesuré les viscosités des liquides ioniques hydrophobes saturés à 293 K en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

Ce chapitre, dédié aux propriétés thermophysiques des liquides ioniques, est divisé en deux sections comprenant les études volumétriques et viscosimétriques des liquides ioniques sélectionnés.

2.1 Etude volumétrique des liquides ioniques

Cette première section sur les propriétés thermophysiques des liquides ioniques décrit les mesures volumétriques réalisées au LTSP. Avant d'aller plus loin dans la présentation de ce travail, il est important de redéfinir les grandeurs utilisées au cours des études volumétriques. Lorsque nous parlons de mesures volumétriques, nous parlons des propriétés générales telles que la masse volumique (ρ), le volume molaire (V_m), les coefficients de dilatation isobare (α_p) et de compressibilité isotherme (κ_T) d'un fluide.

Ces deux coefficients α_p et κ_T , appelés coefficients mécaniques, caractérisent respectivement, pour un fluide, la réponse du volume du système à une variation de température et de

pression. Ces coefficients sont définis par les expressions mathématiques suivantes :

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.1)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \quad (2.2)$$

Dans un premier temps, un rappel bref des principales techniques utilisées dans l'ensemble de la littérature pour les mesures de la masse volumique des liquides ioniques est fourni afin d'esquisser les caractéristiques de chacun des appareils. Dans un second temps, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux obtenus à pression atmosphérique, puis en fonction de la pression. Enfin, un modèle de prévision du volume en fonction de la température basé sur une contribution de groupes sera exposé et testé.

2.1.1 Techniques expérimentales

Certaines de ces techniques reposent sur la définition même de la masse volumique (rapport d'une masse sur un volume). Il s'agit donc de mesurer la masse volumique à partir de la connaissance précise du volume du récipient contenant le fluide étudié et de la masse du fluide. Parmi ces méthodes, la plus simple est la pycnométrie, qui consiste à peser la masse du fluide étudié dans un récipient de volume parfaitement connu dans des conditions thermodynamiques bien déterminées [91].

La deuxième grande classe de méthodes de mesure de masse volumique utilisée pour les liquides ioniques repose sur le principe de la poussée d'Archimède. La détermination de la masse volumique par ces mesures consiste à plonger un flotteur, de masse volumique parfaitement connue, dans le fluide d'étude. Dans le cas d'une mesure par flottaison, la masse volumique du liquide ionique est déterminée lorsque le flotteur est en équilibre avec ce fluide. La masse volumique du flotteur est alors égale à celle du liquide ionique. Il ne reste alors qu'à noter les conditions thermodynamiques appliquées pour obtenir la masse volumique. Dans le cas d'une mesure par suspension magnétique, un flotteur est mis en suspension par deux bobines assurant un champ magnétique. La masse volumique du flotteur et du liquide ionique étudié sont mesurées à l'aide d'une balance analytique reliée aux bobines. L'avantage de ces méthodes est que les mesures sont absolues [91].

Il est possible de déterminer la masse volumique d'un fluide, de façon indirecte, par la mesure d'une autre propriété, c'est le cas de la technique utilisant la vitesse du son [92]. La vitesse du son permet d'obtenir de nombreuses propriétés thermodynamiques à l'équilibre et donne accès aux propriétés adiabatiques. Un autre aspect intéressant de la vitesse du son est qu'elle est reliée aux coefficients mécaniques. Il est donc possible de calculer avec une

grande précision la masse volumique, la capacité calorifique à pression constante, le coefficient d'expansion thermique, les coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique.

Durant les travaux de thèse, nous avons utilisé la technique du tube vibrant initialement proposée par Kratky *et al.* en 1969 [93]. Elle permet la détermination de la masse volumique *via* la mesure de la période de vibration d'un tube rempli du liquide à étudier qui est placé dans un champ électromagnétique. En effet, ce dernier provoque des oscillations du tube (mouvement sinusoïdal harmonique) d'amplitude constante et de fréquence dépendant de la masse du tube donc de la masse volumique du fluide d'étude. Les tubes vibrants, généralement en verre ou métalliques, sont en forme de U ou de V et permettent d'étudier les fluides soit en mode statique, soit en mode d'écoulement. Actuellement, les densimètres à tube vibrant sont majoritairement commercialisés par les sociétés Anton Paar (Austria) et Sodev (Canada).

La mesure de la période de vibration (τ) est alors reliée à la masse volumique du fluide étudié selon l'équation suivante :

$$\rho = A\tau^2 + B \quad (2.3)$$

où A et B sont deux constantes déterminées par un étalonnage à température et pression constantes à l'aide de deux ou de plusieurs fluides étalons (eau, vide, air, azote, ...).

Cette technique est bien adaptée pour la mesure de la masse volumique des fluides purs et de leurs mélanges sur une large gamme de températures et de pressions. De plus, la masse volumique étant souvent mesurée par différence entre le fluide d'étude et un fluide de référence (souvent l'eau), cette technique est très performante lorsqu'il s'agit de déterminer des différences de masses volumiques [91] :

$$\Delta\rho = A(\Delta\tau^2) \quad (2.4)$$

Le choix des fluides de référence est très important en particulier lorsque les conditions de travail s'éloignent des conditions normales. De plus, les paramètres caractérisant le tube vibrant varient au cours du temps. Pour toutes ces raisons, un étalonnage fréquent et rigoureux (typiquement à chaque température et pression de mesure) est nécessaire afin de maintenir la précision attendue pour ce type de mesure.

La comparaison des différentes méthodes est résumée dans le Tableau 2.1.

TAB. 2.1 – *Comparaison des différentes techniques de densimétrie [94].*

Techniques	Avantages	Inconvénients	Précisions /%	Exactitudes /%
Volumétrique				
Pycnométrie	Exactitude	Calibration à différentes T et p	0,005	0,02
Méthodes isochores	Automatisation Simplicité	Calibration du volume	0,05	0,1
Hydrostatique				
Flottaison	Exactitude Sensibilité Mesure absolue	Nécessite de plusieurs flotteurs Manipulation délicate	0,01	0,05
Lévitiation	Domaine de T et p Sensibilité	Détection de la position	0,01	0,1-0,2
Suspension	Exactitude Sensibilité Mesure absolue Domaine de T et p	Limite de p imposée par la suspension magnétique Manipulation délicate	0,005	0,02
Indirecte				
Tube vibrant	Sensibilité Volume réduit	Calibration à différentes T et p	0,005	0,1
Vitesse du son	Précision Domaine de T et p	Méthode relative	0,01	0,1

Avant d'aller plus loin dans la description de ce travail, il est important de donner dès à présent la définition que nous avons utilisée pour les termes d'exactitude (justesse), de précision (incertitude) et de moyenne des déviations absolues. Lorsque le terme d'exactitude est évoqué, cela signifie que nous avons comparé nos mesures à des ensembles de données de la littérature afin de vérifier la bonne concordance entre nos données et celles de la littérature. Lorsque nous parlons de précision (incertitude), cela fait référence à la reproductibilité de nos mesures ; cela représente donc la consistance interne de nos résultats qui peut être jugé par la fluctuation de nos valeurs autour d'une valeur moyenne. La moyenne des déviations absolues (AAD*) est définie par la relation suivante :

$$AAD^* = 100 \left(\sum_{i=0}^n \frac{|x_i - x_i^{ref.}|}{x_i^{ref.}} \right) = 100 \left(\sum_{i=0}^n |\delta_i| \right) \quad (2.5)$$

où x_i correspond à la série de valeurs que l'on souhaite comparer par rapport à celle d'une référence $x_i^{ref.}$ et δ_i correspond à leur écart relatif. Dans le cas où nous estimons la précision de nos corrélations, l'AAD correspond à la moyenne des déviations absolues entre nos points expérimentaux pris comme référence et nos valeurs calculées par les corrélations. Dans le cas où nous estimons l'exactitude de nos résultats, l'AAD correspond à la moyenne des déviations absolues entre nos valeurs calculées par les corrélations, prises comme référence, et celles de la littérature.

2.1.2 Description du dispositif expérimental et étalonnages

2.1.2.1 Description du dispositif expérimental

Le densimètre dont nous disposons au LTSP est un densimètre à tube vibrant en U, métallique, utilisable en mode statique (Anton Paar modèle DMA 512 P) permettant la mesure de masses volumiques de 263 à 423 K et à des pressions absolues pouvant aller jusqu'à 70 MPa.

Pendant cette thèse, dans un premier temps, les mesures ont été effectuées à pression atmosphérique puis dans un second temps en fonction de la pression jusqu'à 40 MPa.

Le montage haute température et haute pression (*HT/HP*) effectué durant ces travaux de thèse est représenté schématiquement sur la Figure 2.1. La température est maintenue constante au niveau du tube vibrant à l'aide d'un cryostat à recirculation (Julabo FP40-HP) qui permet de réguler la température sur une plage comprise entre 235 et 473 K avec une stabilité de 0,01 K. La température est mesurée dans le puits thermométrique du tube vibrant à l'aide d'une sonde à résistance de platine à quatre fils de 100 Ω (Pt100). La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre (Druck, modèle PTX 610, de 0 à 70 MPa, exactitude : 0,5% pleine échelle). L'interface permet de traduire le signal électronique induit par le tube vibrant en période d'oscillation (τ). L'interface est reliée vers un PC où l'acquisition de la période, de la température et de la pression sont effectuées à l'aide du programme *HP VEE*.

2.1.2.2 Introduction d'un liquide dans le densimètre

Avant toute introduction dans le densimètre (Figure 2.1), les liquides sont tout d'abord séchés sous vide. Pour cela un récipient "schlenk" (S) est connecté sur l'installation au niveau de la connexion C1. Le vide est ensuite effectué dans l'ensemble de l'installation en ouvrant les vannes V2 et V3 (V1 étant fermée). Le schlenk contenant le fluide séché et dégazé est ensuite placé sur la connexion C2. La vanne V1 est alors ouverte pour mettre sous vide la jonction reliant le schlenk à l'installation densimétrique. Dès que le vide est obtenu, la vanne V3 est fermée et le schlenk est ensuite ouvert pour permettre l'introduction par gravité du liquide. La pression est alors ajustée par le générateur de pression (PG) et la température est maintenue constante à l'aide du cryostat et lue par la sonde Pt100. Chacune des consignes de température et de pression peut être ainsi modifiée sans introduire à nouveau le liquide.

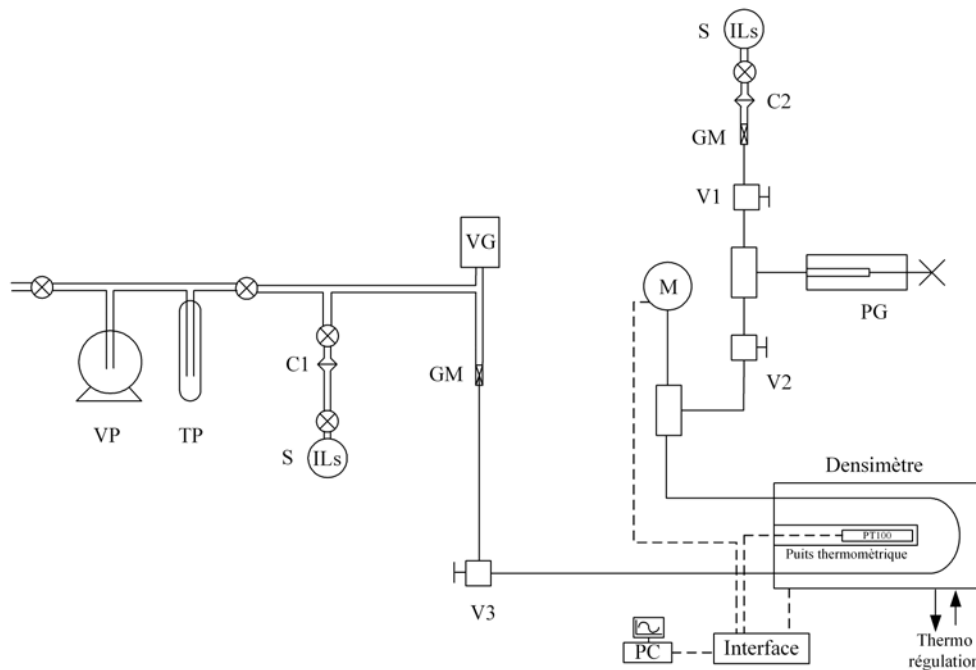


FIG. 2.1 – Représentation schématique du montage HT/HP du densimètre Anton Paar DMA 512 P. VP : pompe à vide ; TP : piège froid ; C1 et C2 : connexions mobiles ; VG : jauge Pirani ; GM : collage métal - verre ; V1, V2 et V3 : Vannes hautes pressions ; M : manomètre ; Pt100 : sonde de température ; S : "schlenk" contenant le liquide ; PG : générateur de pression.

2.1.2.3 Etalonnage de la sonde de température

Dans un premier temps, il a été nécessaire d'étalonner la sonde Pt100 sur l'ensemble de la gamme de température de fonctionnement du densimètre soit de 263 à 423 K. Pour effectuer cet étalonnage, nous avons utilisé d'une part, une sonde de référence à résistance de platine de référence 100 Ω (Hart Scientific model 1502A, USA ; calibrée au NIST, USA). Pour cela, les sondes ont été placées dans un bloc d'aluminium plongé dans un bain d'huile thermostaté, parfaitement isolé et régulé par des contrôleurs PID. La précision des températures obtenue pour la sonde de référence est de 0,01 K et pour la sonde Pt100 du densimètre de 0,02 K. D'autre part, la mesure du point triple de l'eau (équilibre thermodynamique des trois états : solide, liquide et gaz) a été réalisée avec une cellule au point triple. Lorsque cet équilibre triphasique est atteint la température au sein de la cellule est de 273,16 K. Cette mesure est indépendante de toutes les sondes de températures et est très utilisée comme un point fixe pour la calibration d'appareillages de mesure de la température [95].

A partir de ces résultats, la température de la sonde Pt100 ($T_{exp.}$) a été recalculée ($T_{cal.}^{stand.}$) en utilisant une régression polynomiale d'ordre 3 :

$$T_{cal.}^{stand.} = \sum_{i=0}^3 A_i (T_{exp.})^i \quad (2.6)$$

Avec $A_0 = 31,560$; $A_1 = 7,433 \cdot 10^{-1}$; $A_2 = 6,736 \cdot 10^{-4}$; $A_3 = -5,801 \cdot 10^{-7}$.

Afin de juger l'exactitude de l'étalonnage de la sonde Pt100, il est nécessaire de calculer les écarts entre la température de référence et celle calculée à partir de l'équation précédente. Ces déviations sont reportées dans la Figure 2.2 en fonction de la température de référence.

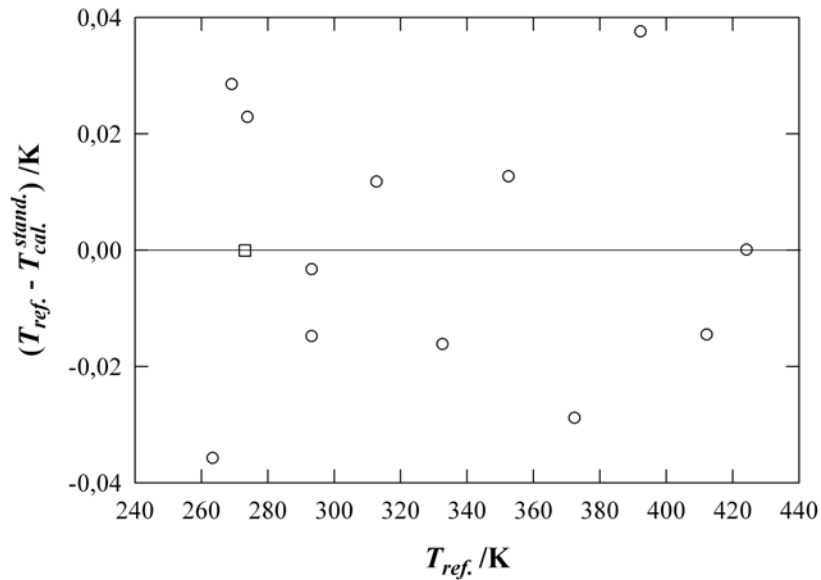


FIG. 2.2 – Exactitude de la sonde Pt100 par rapport : à la sonde Hart de référence \circ ; au point triple de l'eau \square .

Cet étalonnage nous informe sur l'exactitude de la sonde Pt100 qui est de 0,04 K.

2.1.2.4 Etalonnage du densimètre en fonction de la température et de la pression

Le densimètre est étalonné selon la méthode décrite par Lagourette *et al.* [96]. Celle-ci est basée sur plusieurs mesures de périodes, d'une part avec un point fixe obtenu avec un vide poussé (10^{-5} MPa), et d'autre part avec plusieurs fluides : eau tridistillée, air, azote et solutions aqueuses de NaCl (molalité : 1M et 3M). L'étalonnage a été effectué pour chaque température et pression étudiées comprises respectivement entre 293 et 413 K et entre 0,1 et 40 MPa. Ces quatre fluides sont très souvent employés pour étalonner un tube vibrant car leurs masses volumiques sont parfaitement connues sur de larges gammes de température et de pression. De plus, ces fluides couvrent une gamme relativement étendue de masses volumiques.

L'eau est tridistillée à partir d'une cellule en quartz puis dégazée sous vide. Les solutions de NaCl sont préparées à partir d'une masse déterminée de NaCl (Acros Organics, pureté molaire $> 99,5\%$) et de l'eau tridistillée dégazée.

Les périodes d'oscillations du tube vibrant obtenues pour ces fluides étalons permettent de calculer les constantes de calibrations A et B caractéristiques du tube vibrant (eq. 2.3) à la température considérée. Selon Lagourette *et al.* [96] la constante B ne dépend que de la température tandis que la constante A dépend de la température mais aussi de la pression. Ceci est dû au fait que la masse volumique de l'air pour des pressions inférieures à 10^{-5} MPa est très largement inférieure à la précision du densimètre qui est de 10^{-5} g cm $^{-3}$.

Le code de la régression linéaire permet d'obtenir les écarts types (σ_A) et (σ_B) de A et B , utilisés par la suite dans le calcul de l'incertitude des résultats des mesures volumiques.

2.1.2.5 Calcul de l'incertitude sur les masses volumiques

La masse volumique est calculée à partir d'une fonction analytique, (eq. 2.3), la reliant à la période d'oscillation (τ). La masse volumique dépend des grandeurs thermodynamiques (température et pression) que nous mesurons. L'influence de tous ces paramètres est prise en compte pour le calcul de l'incertitude sur les masses volumiques. La mise en oeuvre de ces estimations passe par une étude des variances et l'établissement de la formule de propagation selon :

$$\sigma_\rho^2 = \sum_x \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 \quad (2.7)$$

où ρ est la masse volumique calculée par l'équation (2.3), où x et σ_x désignent respectivement les variables mesurées et leur incertitudes expérimentales.

D'après l'équation (2.3), le calcul de la masse volumique dépend des constantes A et B de calibration, de la période de vibration du tube vibrant (τ) ainsi qu'indirectement de la température et de la pression.

Dans l'ensemble des calculs suivants, nous ne tiendrons pas compte des fluctuations de la température et de la pression qui sont prises en compte indirectement lors de la mesure de la période de vibration du tube vibrant. De plus, nous supposons que la température dans le puits thermométrique et la même que celle du tube vibrant (i.e. le gradient de température entre ces deux points a été négligé).

L'incertitude σ_ρ est donc calculée à partir de σ_τ , σ_A et σ_B , avec σ_τ qui est obtenue directement lors des mesures expérimentales, σ_A et σ_B qui sont déterminées lors de la calibration du densimètre.

A partir des équations (2.3) et (2.7), l'incertitude de nos mesures, σ_ρ , est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_\rho = \left(\left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)^2 \sigma_\tau^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial B} \right)^2 \sigma_B^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

$$\sigma_\rho = \left(4A^2 \tau^2 \sigma_\tau^2 + \tau^4 \sigma_A^2 + \sigma_B^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

L'équation 2.9 a été utilisée pour chaque masse volumique mesurée expérimentalement lors de cette étude en fonction de la température et de la pression, pour obtenir en tout point étudié l'incertitude sur la masse volumique. Une analyse statistique a été effectuée avec l'ensemble de ces incertitudes. Cette analyse nous permet d'estimer l'incertitude σ_ρ , associée à chaque masse volumique présentée en fonction de T et de p , qui est de $10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$.

2.1.2.6 Mesures réalisées

Dans un premier temps, nous avons travaillé à pression atmosphérique, en fonction de la température entre 293 et 343 K. Ce travail constitue notre première série de mesures notée 1. Nous avons mesuré les masses volumiques des liquides ioniques secs et en mélanges avec de l'eau. Ensuite, nous avons étudié l'influence de la pression sur les propriétés volumétriques des liquides ioniques secs en réalisant des mesures sur des gammes de température et de pression comprises respectivement entre 293 et 413 K et entre 0,1 et 40 MPa. Cette étude constitue notre seconde série de mesures notée 2.

Pour éliminer toutes erreurs occasionnées par un mauvais remplissage, chaque point expérimental a été répété de façon indépendante trois fois dans les mêmes conditions de température et de pression. Les résultats reportés dans les Annexes A.1 à A.3 sont des moyennes de ces trois remplissages. L'Annexe A.1 contient tous les résultats obtenus à 0,1 MPa issus des deux séries de mesures effectuées avec les liquides ioniques secs. En notant que les points expérimentaux fournis au delà de 373 K à 0,1 MPa pour la seconde série, ont été obtenus par extrapolation des masses volumiques en fonction de la pression le long des isothermes. Les résultats en fonction de la composition en eau et de la température à 0,1

MPa sont fournis dans l'Annexe A.2. Enfin, les résultats obtenus pour les liquides ioniques secs en fonction de la température et de la pression sont listés dans l'Annexe A.3.

2.1.3 Etude volumétrique à pression atmosphérique

Dans cette partie, pour un effort de clarté, l'ensemble des points expérimentaux moyennés sont regroupés dans les Annexes A.1 et A.2.

2.1.3.1 Masse volumique des liquides ioniques secs et saturés par l'eau

Masse volumique des liquides ioniques secs (IL_{sec}) en fonction de la température

Les résultats de cette étude sont regroupés dans l'Annexe A.1 et visualisés dans la Figure 2.3. Ces résultats démontrent la diminution de la masse volumique avec la température.

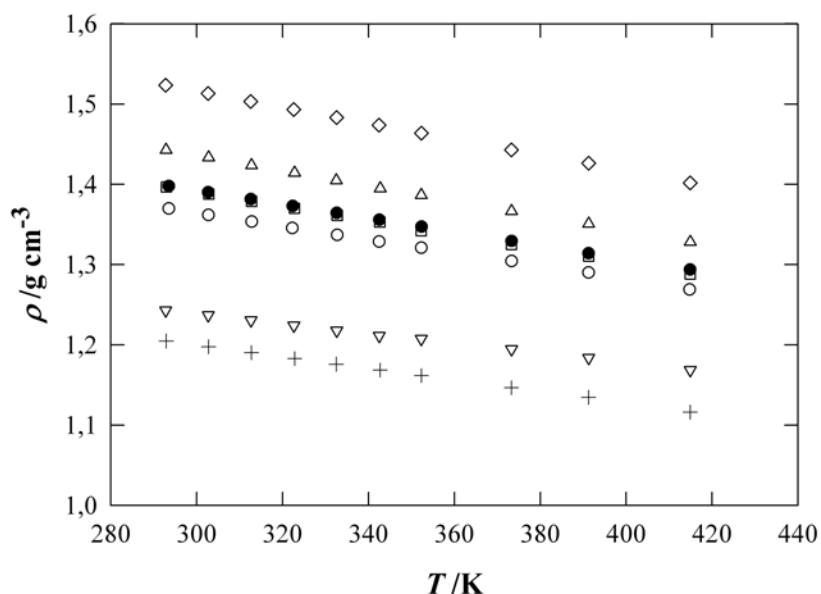


FIG. 2.3 – Masse volumique des IL_{sec} en fonction de la température. + : $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$; ∇ : $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$; ○ : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; □ : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; ● : $[C_4C_1Pyrrro]^+[Ntf_2]^-$; Δ : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; ◇ : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

Nous avons corrélé la première série de données (notée : 1) obtenues jusqu'à 343 K [97] en fonction de la température en utilisant une équation linéaire de la forme :

$$\rho_T^{cal.} = a + b(T) \quad (2.10)$$

Une étude comparative entre l'utilisation d'une équation linéaire et quadratique a été effectuée pour la seconde série (notée : 2) de mesures réalisées sur une gamme de température

plus étendue (293 et 423 K). Cette seconde série a été mesurée en vue de l'obtention des coefficients mécaniques des liquides ioniques. Cette étude est illustrée dans la Figure 2.4.

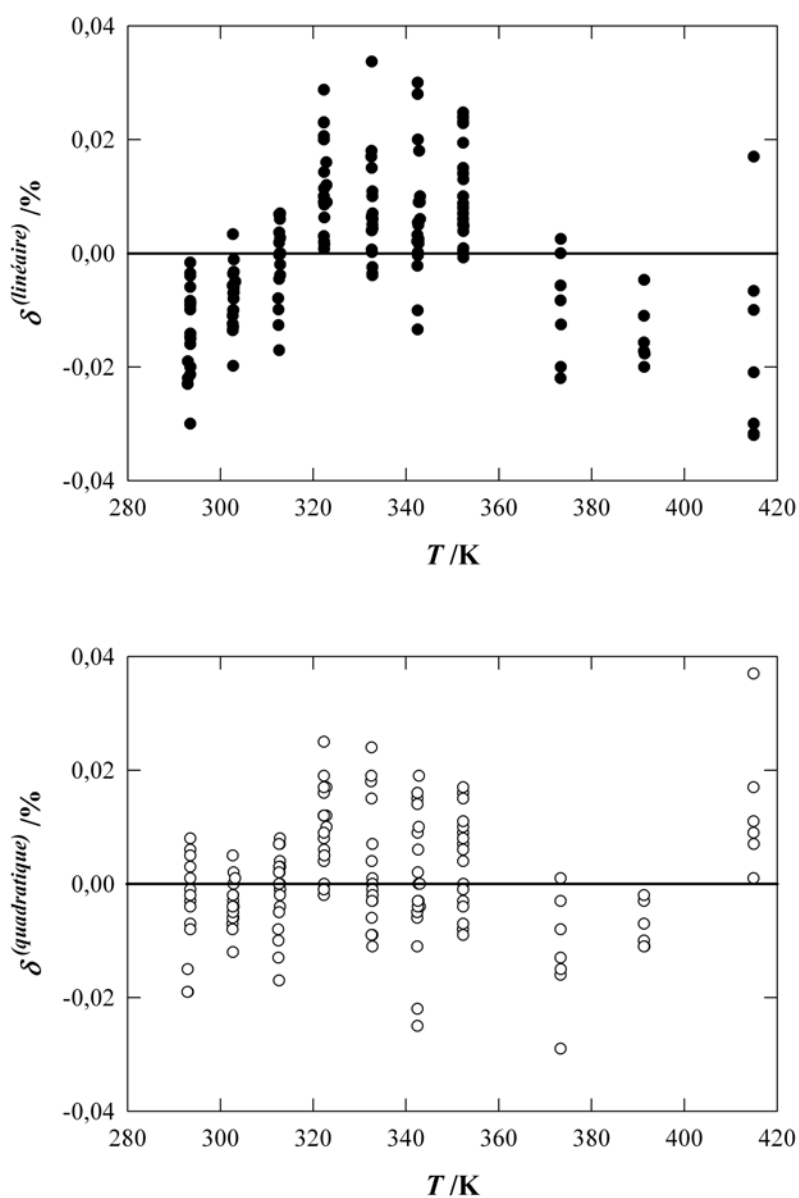


FIG. 2.4 – Comparaison des déviations (δ) entre l'ensemble de nos masses volumiques expérimentales et celles calculées à partir d'une corrélation linéaire : \bullet et à partir d'une équation quadratique : \circ en fonction de la température.

A partir de la Figure 2.4, il est remarquable qu'aux basses températures (i.e. de 293 à 343 K), les deux corrélations corrént de façon identique nos données expérimentales. Par contre, aux plus haute températures (i.e. de 343 à 423 K) les déviations obtenues (δ) entre les masses volumiques expérimentales et celles calculées avec l'équation linéaire sont plus imprécises et systématique comparées avec celles calculées avec l'équation quadratique. C'est pourquoi nous avons corrélé la seconde série de valeurs en fonction de la température à partir de l'équation quadratique suivante :

$$\rho_T^{cal.} = \sum_{i=0}^2 A_i (T)^i \quad (2.11)$$

L'ensemble des fonctions de corrélation des deux séries de valeurs est fourni dans les Tableaux 2.2 et 2.3.

TAB. 2.2 – Paramètres a et b des équations linéaires obtenus pour la première série de mesures de la masse volumique des IL_{sec} en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

IL_{sec}	$a / \text{g cm}^{-3}$	$10^4 \times b / \text{g cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$	AAD /%
$s_A[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	1,4135	– 7,137	0,022
$AO[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	1,6161	– 8,393	0,009
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,7226	– 9,550	0,010
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,8165	– 10,013	0,009
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,6549	– 8,820	0,007
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	1,4236	– 6,178	0,018

TAB. 2.3 – Paramètres A_i des équations quadratiques obtenus pour la seconde série de mesures de la masse volumique des IL_{sec} en fonction de la température comprise entre 293 et 413 K.

IL_{sec}	A_0	$10^4 \times A_1$	$10^8 \times A_2$	AAD
	/g cm ⁻³	/g cm ⁻³ K ⁻¹	/g cm ⁻³ K ⁻²	/%
<i>Solv</i> [C ₄ C ₁ IM] ⁺ [BF ₄] ⁻	1,4189	- 7,403	3,007	0,014
<i>Solv</i> [C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	1,6312	- 9,392	16,478	0,008
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,7315	- 10,209	11,971	0,002
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,8313	- 10,991	15,825	0,011
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,6637	- 9,295	6,204	0,004
[C ₄ C ₁ Pyrrro] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,6542	- 8,846	3,929	0,003
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [C ₂ SO ₄] ⁻	1,4297	- 6,651	8,966	0,011

La comparaison des deux séries de mesures peut être réalisée en calculant les masses volumiques ($\rho_1^{cal.}$ et $\rho_2^{cal.}$ respectivement pour les séries 1 et 2) issues de chacune des équations pour quatre liquides ioniques identiques : [C₄C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻, [C₂C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻, [N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂]⁻ et [C₂C₁IM]⁺[C₂SO₄]⁻. Cette étude est illustrée dans le Tableau 2.4.

 TAB. 2.4 – Comparaison des deux corrélations employées. Les déviations (δ) ont été calculées dans chacun des cas en prenant la seconde série de valeurs comme référence.

T /K	$\rho_1^{cal.}$ /g cm ⁻³	$\rho_2^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%	$\rho_1^{cal.}$ /g cm ⁻³	$\rho_2^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻			[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻		
293,15	1,4427	1,4426	+ 0,010	1,5230	1,5227	+ 0,019
318,15	1,4188	1,4189	- 0,002	1,4979	1,4976	+ 0,021
343,15	1,3950	1,3953	- 0,026	1,4729	1,4728	+ 0,009
	[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [C ₂ SO ₄] ⁻			[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻		
293,15	1,2425	1,2424	+ 0,005	1,3963	1,3966	- 0,018
318,15	1,2270	1,2272	- 0,011	1,3743	1,3743	- 0,001
343,15	1,2116	1,2120	- 0,035	1,3521	1,3521	+ 0,010

Les moyennes des déviations absolues (AAD) obtenues pour chaque liquide ionique, nous permet d'estimer la précision des corrélations à $\pm 0,02\%$. Cette précision témoigne de la qualité des mesures réalisées. Désormais, nous ne discuterons plus que des résultats obtenus lors de la seconde série de mesures qui a été réalisée sur une gamme de température plus

étendue.

Durant ces travaux, nous avons également utilisé différents lots de liquides ioniques provenant de plusieurs sociétés. Les Tableaux 1.3 et 1.4 du chapitre précédent présentent les quantités d'eau et d'halogénures contenues dans les différents échantillons. Nous avons décelé des différences notamment sur les quantités d'halogénures. La connaissance de la masse volumique est un très bon indicateur de la pureté des liquides. C'est pourquoi, nous avons comparé les deux séries de mesures réalisées avec ces différents lots de liquides commerciaux. Cette comparaison est illustrée dans le Tableau 2.5.

TAB. 2.5 – Comparaison des masses volumiques des liquides ioniques commerciaux suivant leurs provenances et les impuretés présentes (cf. section 1.4). Les déviations ont été effectuées dans chacun des deux cas en prenant les liquides provenant de chez Solvionic comme références.

$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$			
$x_{\text{eau}}^{\text{SA}} = 8,6 \times 10^{-3}$; $(w/w)_{\text{hal.}}^{\text{SA}} \leq 165$ ppm		$x_{\text{eau}}^{\text{Solv}} = 5,0 \times 10^{-3}$; $(w/w)_{\text{hal.}}^{\text{Solv}} < 50$ ppm	
T /K	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{SA}}$ /g cm ⁻³	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{Solv}}$ /g cm ⁻³	δ /%
293,15	1,2043	1,2045	– 0,010
318,15	1,1865	1,1864	+ 0,007
343,15	1,1686	1,1684	+ 0,018
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$			
$x_{\text{eau}}^{\text{SA}} = 3,0 \times 10^{-3}$; $(w/w)_{\text{hal.}}^{\text{AO}} = 100$ ppm		$x_{\text{eau}}^{\text{Solv}} = 2,4 \times 10^{-3}$; $(w/w)_{\text{hal.}}^{\text{Solv}} < 50$ ppm	
T /K	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{AO}}$ /g cm ⁻³	$\rho^{\text{cal.}}_{\text{Solv}}$ /g cm ⁻³	δ /%
293,15	1,3701	1,3701	+ 0,001
318,15	1,3491	1,3491	– 0,001
343,15	1,3281	1,3283	– 0,018

Nous pouvons remarquer que les différentes teneurs en eau et en halogénures présentes dans les deux lots de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et dans les deux lots de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ n'influencent pas, à la précision des mesures expérimentales près, les masses volumiques. C'est pourquoi, nous n'avons plus différencié ces lots durant le reste de nos travaux.

Désormais, il est intéressant de comparer l'ensemble des liquides ioniques entre eux. C'est à partir des paramètres des équations quadratiques fournis dans le Tableau 2.3 que nous avons calculé pour illustration, dans le Tableau 2.6, les masses volumiques des IL_{sec} à 293 et 423 K.

TAB. 2.6 – Masses volumiques calculées des IL_{sec} ($\rho^{cal.} IL_{sec} / g\ cm^{-3}$) à 298 et 423 K.

$\rho^{cal.} IL_{sec} / g\ cm^{-3}$				
T / K	$[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$
298,15	1,2008	1,3658	1,4378	1,5177
423,15	1,1110	1,2633	1,3210	1,3945
T / K	$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	
298,15	1,3921	1,3940	1,2394	
423,15	1,2815	1,2870	1,1643	

Il est évident de dire que ces fluides sont nettement plus denses que les solvants classiques comme l'eau, les alcools, les cétones, . . .

Ce tableau montre que les masses volumiques des sels sont comprises entre 1,52 et 1,20 $g\ cm^{-3}$ à 298 K et entre 1,40 et 1,11 $g\ cm^{-3}$ à 423 K. Il en résulte qu'une augmentation de 125 K a pour conséquence de diminuer les masses volumiques des IL_{sec} entre 6 et 9%.

Cependant, nous remarquons que la masse volumique dépend fortement du type d'ions et plus particulièrement de l'anion car :

$$\rho[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^- > \rho[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^- > \rho[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^- \geq \rho[N_{4111}]^+[Ntf_2]^- > \rho[C_4C_1IM]^+[PF_6]^- > \rho[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^- > \rho[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$$

En suivant l'évolution de la masse volumique avec la structure des anions, nous remarquons globalement, que l'anion Ntf_2^- augmente la masse volumique du liquide ionique en comparaison avec les autres anions étudiés. L'utilisation de l'anion BF_4^- confère aux liquides ioniques une plus faible masse volumique. Les liquides hydrophiles ont de plus des masses volumiques plus faibles que les liquides hydrophobes.

Il est intéressant de regarder quel est le lien entre la masse volumique et les masses molaires des ions reportées dans le Tableau 2.7.

TAB. 2.7 – Masses molaires des ions (M_{ions} /g mol⁻¹).

M_{ions} /g mol ⁻¹			
<i>Anions</i>		<i>Cations</i>	
BF ₄ ⁻	86,81	EC ₁ IM ⁺	111,16
C ₂ SO ₄ ⁻	125,13	N ₄₁₁₁ ⁺	116,23
PF ₆ ⁻	146,96	C ₄ C ₁ IM ⁺	139,22
Ntf ₂ ⁻	280,15	C ₄ C ₁ Pyrro ⁺	142,26

Nous pouvons remarquer que plus la masse molaire de l'anion est petite, plus la masse volumique du liquide ionique associé est faible. Ainsi :

$$\rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$$

$$\rho[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > \rho[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-.$$

Nous pouvons également souligner que plus la chaîne alkyle présente sur l'imidazolium est longue plus la masse volumique est faible, nous avons : $\rho[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$. En effet, le passage du groupement éthyle au groupement butyle sur l'alkyl-méthylimidazolium provoque une diminution de près de 6% sur la masse volumique des liquides ioniques. Il apparaît également que les sels à base d'imidazolium sont plus denses que leurs homologues ammonium et pyrrolidinium. Ces deux derniers groupes de liquides ioniques semblent avoir, pour les deux liquides étudiés, des masses volumiques très proches. En effet à 298 K, nous avons obtenu une différence de masse volumique entre ces deux liquides inférieure à 19×10^{-4} g cm⁻³. Ceci peut être mis en relation avec la structure similaire de ces deux cations.

Masse volumique des liquides ioniques saturé par l'eau ($IL_{sat.}$) en fonction de la température

Pour réaliser ces mesures, quatre liquides ioniques hydrophobes ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$) ont été saturés avec de l'eau à 293 K, comme décrit dans la Section 1.4, et leurs masses volumiques ont été mesurées de 293 à 343 K. Nous avons décidé de ne pas mesurer les masses volumiques de ces échantillons aux températures plus élevées pour éviter tout changement dans la composition de l'échantillon dû à la vaporisation de l'eau. En-dessous de 343 K, la pression de vapeur de l'eau est suffisamment basse (moins de 31 kPa) pour considérer tout changement de la composition comme étant négligeable. Les résultats de cette étude sont regroupés dans l'Annexe A.2 et visualisés dans la Figure 2.5.

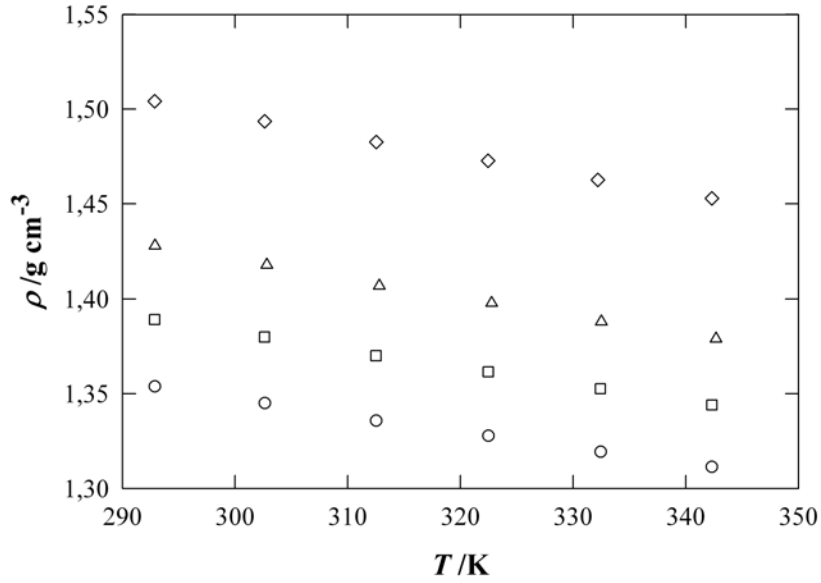


FIG. 2.5 – Masse volumique des liquides ioniques saturés par l'eau à 293 K ($IL_{sat.}$) en fonction de la température. ○ : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; □ : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; △ : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; ◇ : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

Tout comme dans le cas des IL_{sec} , la masse volumique des échantillons saturés diminue avec la température. Afin de comparer les échantillons saturés avec les échantillons secs, nous avons corrélé les valeurs obtenues avec les $IL_{sat.}$ par une équation linéaire du fait de la gamme restreinte de température. Les paramètres des équations linéaires sont présentés dans le Tableau 2.8 sous la forme :

$$\rho_T^{cal.} = a' + b' T \quad (2.12)$$

TAB. 2.8 – Paramètres a' et b' des équations linéaires obtenues pour l'étude de la masse volumique des $IL_{sat.}$ en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

$IL_{sat.}$	$a' / g\ cm^{-3}$	$10^4 \times b' / g\ cm^{-3}\ K^{-1}$	AAD /%
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	1,6048	- 8,59	0,024
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	1,7158	- 9,85	0,029
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	1,8079	- 10,39	0,023
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	1,6556	- 9,11	0,024

Désormais, il est possible de quantifier les variations des masses volumiques selon la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques secs et saturés à 293 K. Cette étude est illustré dans le Tableau 2.9 pour deux températures.

TAB. 2.9 – Comparaison des masses volumiques calculées ($\rho^{cal.}$ /g cm⁻³) entre les liquides ioniques secs (IL_{sec}) et saturés ($IL_{sat.}$) : influence de la quantité d'eau (x_{eau}).

ρ /g cm ⁻³					
T = 298,15 K					
	sec			saturé	
IL	$\rho^{cal.}IL_{sec}$	$10^3 \times x_{eau}^{sec}$	$\rho^{cal.}IL_{sat.}$	$10^3 \times x_{eau}^{sat.293K}$	δ /%
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	1,3658	2,4	1,3489	302	- 1,2
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,4378	1,2	1,4223	321	- 1,1
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,5177	1,1	1,4982	305	- 1,3
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,3921	1,5	1,3839	242	- 0,6
T = 323,15 K					
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	1,3449	2,4	1,3274	302	- 1,3
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,4141	1,2	1,3977	321	- 1,2
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,4926	1,1	1,4723	305	- 1,4
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	1,3698	1,5	1,3612	242	- 0,6

Les masses volumiques des liquides ioniques saturés par l'eau à 293 K ($IL_{sat.}$) avec l'eau sont légèrement inférieures à celles des échantillons secs. Les différences observées sont inférieures à 2%, ce qui est pratiquement négligeable d'un point de vue pratique. La contamination avec l'eau affecte plus les liquides ioniques constitués du cation imidazolium (-1,2% en moyenne à 298 K) que celui à base du cation ammonium (-0,6% à 298 K). Ces variations des masses volumiques avec la teneur en eau sont, de plus, en grande partie indépendantes de la température. En effet, à partir du Tableau 2.9, nous remarquons que pour les quatre liquides hydrophobes étudiés, les déviations, entre les liquides secs et saturés, obtenues à 298 K et à 323 K sont identiques.

Comparaison de nos résultats avec la littérature

Pour six des sept liquides, nous représentons un graphique de déviations (δ) qui illustre pour les IL_{sec} les écarts obtenus entre nos valeurs de masses volumiques calculées ($\rho^{cal.}$) et celles de la littérature ($\rho^{lit.}$) en fonction de la température avec :

$$\delta = 100 \frac{\rho^{lit.} - \rho^{cal.}}{\rho^{cal.}} \quad (2.13)$$

Les lignes de base représentent les corrélations obtenues pour les IL_{sec} (cf. Tableau 2.3). Dans chacun des graphiques, nous avons matérialisé l'exactitude estimée pour chaque liquide ionique par des lignes discontinues. Nous avons écarté les articles où ne figure qu'une seule valeur de masse volumique. Pour les quatre liquides ioniques hydrophobes que nous avons saturé par l'eau à 293 K, nous avons également fait figurer sur chacun des graphiques, les résultats obtenus après saturation. Dans le cas où les déviations obtenues avec les valeurs reportées dans la littérature convergent vers nos valeurs de masses volumiques des liquides ioniques contaminées par l'eau, nous pourrions ainsi suspecter l'éventuelle contamination par l'eau au cours des mesures de la littérature.

Le seul liquide ionique non représenté est le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$, car seul Tokuda *et al.* [113] ont étudié ce liquide de 283 à 313 K. Sur cette gamme de température, nous avons obtenu une déviation systématique avec cette référence de +0,4%.

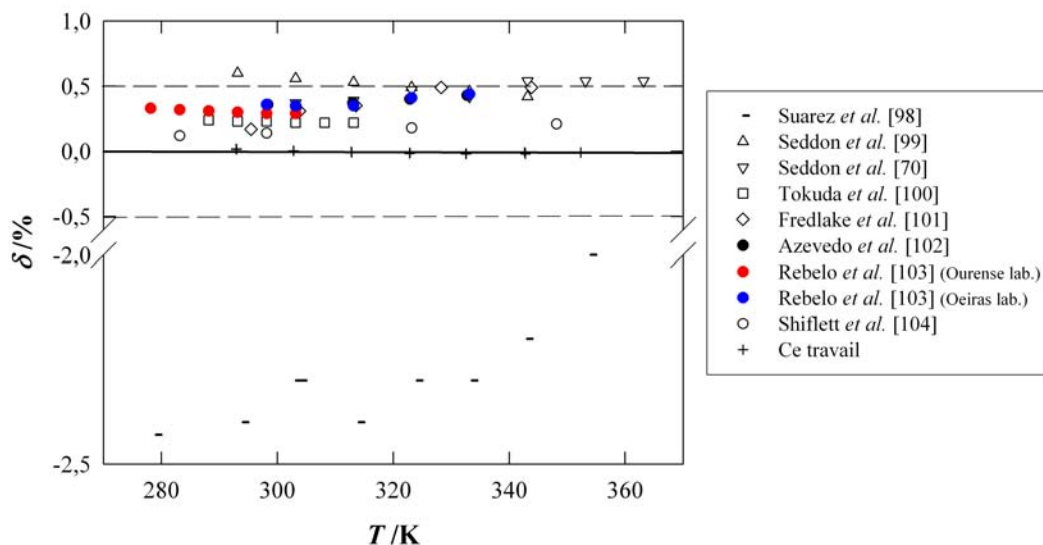


FIG. 2.6 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique.

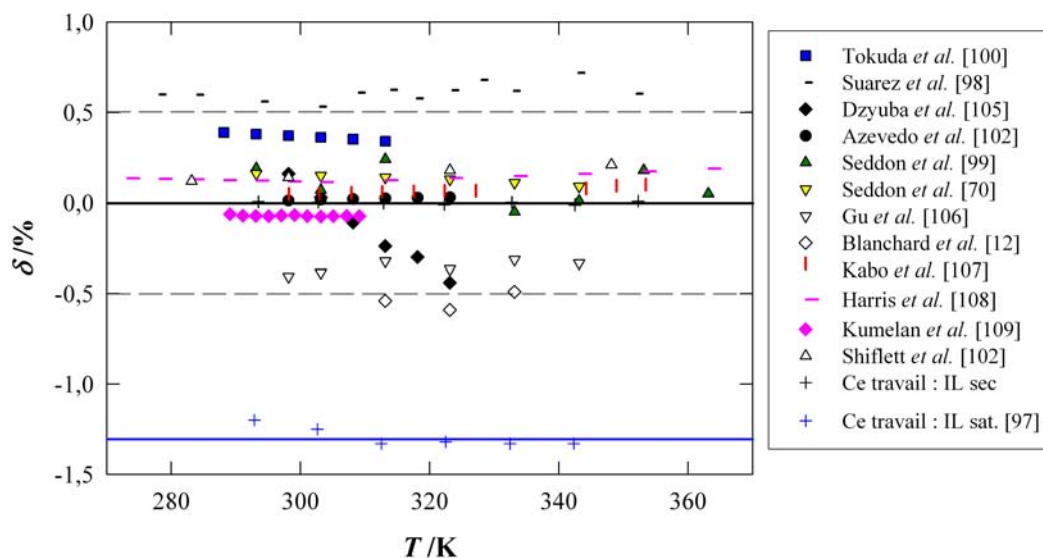


FIG. 2.7 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique.

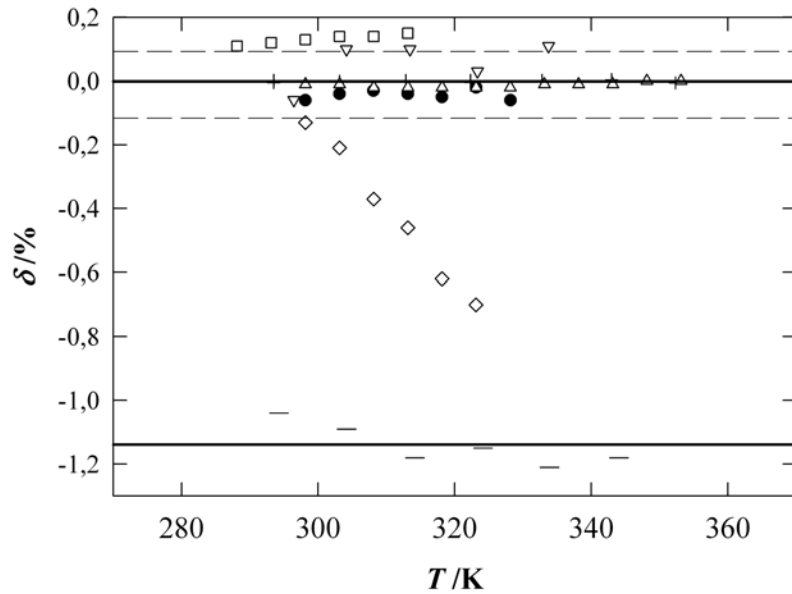


FIG. 2.8 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \diamond : Dzuyba et al. [105]; \triangle : Krummen et al. [110]; \square : Tokuda et al. [113, 111]; ∇ : Fredlake et al. [101]; \bullet : Azevedo et al. [114]; $+$: Ce travail : IL_{sec} ; $-$: Ce travail : IL_{sat} . [97].

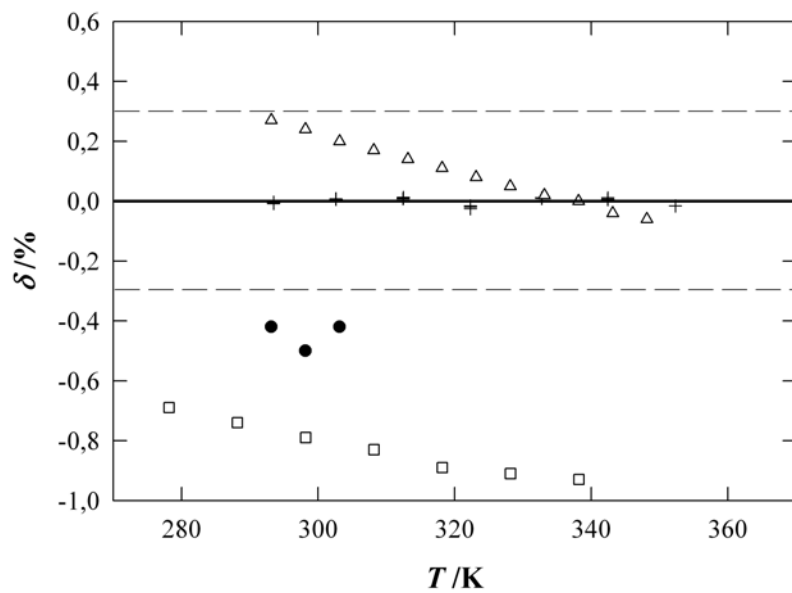


FIG. 2.9 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \triangle : Krummen et al. [110]; \square : Yang et al. [115]; \bullet : Blanchard et al. [12]; $+$: Ce travail.

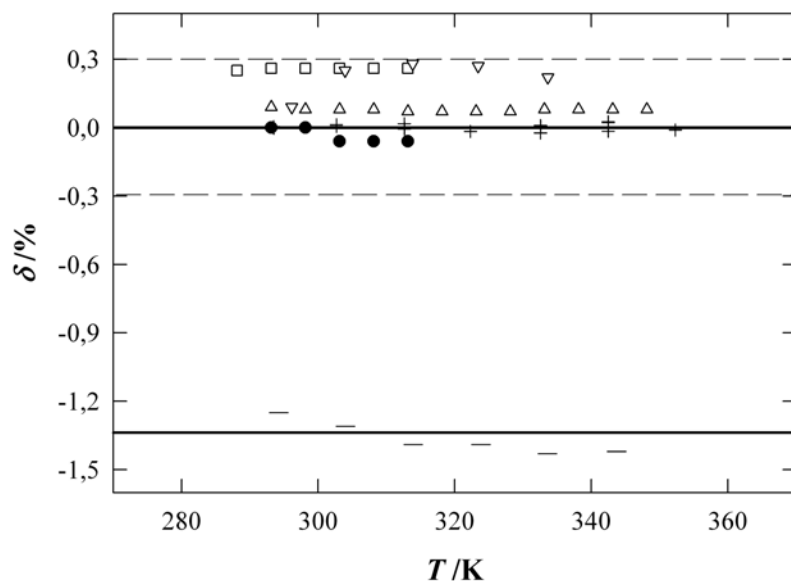


FIG. 2.10 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. Δ : Krummen et al. [110]; \square : Tokuda et al. [111]; ∇ : Fredlake et al. [101]; \bullet : Noda et al. [112]; $+$: Ce travail : IL_{sec} ; $-$: Ce travail : IL_{sat} . [97].

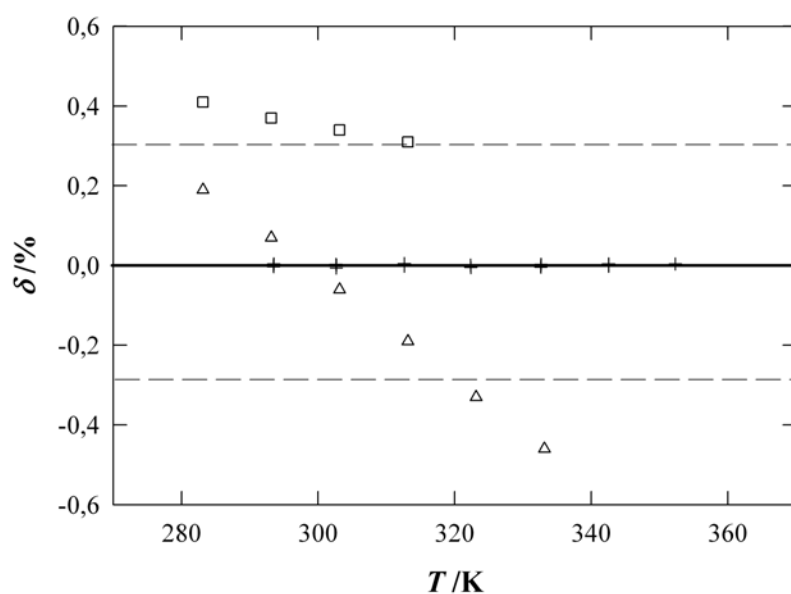


FIG. 2.11 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \square : Tokuda et al. [113]; Δ : Anthony et al. [85]; $+$: Ce travail : IL_{sec}

Les auteurs référencés dans l'ensemble de ces figures, ont utilisé des techniques différentes pour la détermination de la masse volumique des liquides ioniques. Un aperçu de ces techniques est reporté dans le Tableau 2.10.

TAB. 2.10 – Techniques expérimentales utilisées par les différents auteurs pour la mesure de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique.

Méthodes utilisées par les différents auteurs				
pour la détermination de la masse volumique des liquides ioniques				
Auteur	Références	Exactitude* /%	IL**	T /K
Volumétrie				
Seddon	[70, 99]	0,1	a, b	293 - 363
Brennecke	[12, 106, 101]	0,02	tous sauf f	293 - 333
Kabo	[107]	0,02	b	298 - 353
Shiflett	[104]	0,1	a, b	283 - 348
Gravimétrie				
Watanabe	[112, 100, 111, 113]	> 0,1***	tous sauf g	283 - 313
Hydrostatique				
Dupont	[98]	nc****	a, b	283 - 353
Yang	[115]	0,05	g	278 - 338
Indirecte				
Rebelo	[103, 102, 114]	0,2	a, b, c	293 - 323
Harris	[108]	0,1	b	273 - 363
Bartsch	[105]	0,1	b	289 - 309
Maurer	[109]	0,1	b, c	303 - 323
Gmehling	[110]	0,1	c, d , g	293 - 353
Ce travail	[97]	0,1	tous	293 - 413

* Exactitude des appareillages utilisés reportée dans les articles ou estimée à partir du Tableau 2.1.

** Liquides ioniques étudiés en commun avec notre étude, a : $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$; b : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; c : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; d : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; e : $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$; f : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; g : $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$.

*** L'exactitude n'est pas reportée mais elle est supposée supérieure à la précision de l'appareillage qui est de $\pm 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

**** L'exactitude n'est pas communiquée car les mesures ont été réalisées sous argon.

D'après ce tableau, nous remarquons que peu d'auteurs ont étudié l'ensemble des liquides ioniques de cette étude et que bien souvent leur gamme de température n'excède pas 353 K. De plus, l'exactitude de chacun des auteurs est au minimum de $\pm 0,1\%$. Cependant, d'après l'ensemble des graphiques de déviations, nous pouvons remarquer que :

- nos résultats sont en parfait accord, aux exactitudes des appareils près, avec ceux des groupes de Seddon, Rebelo, Harris, Krummen, Maurer et Kato.
- les masses volumiques publiées par Suarez *et al.* [98] sont en désaccord avec nos résultats mais également avec l'ensemble des données présentées dans la littérature. Nous les avons donc écartées durant la suite de cette discussion,
- dans le cas du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$, les déviations obtenues avec la littérature sont systématiquement négatives. Nous attribuons les différences obtenues avec la littérature à la présence d'eau plus importante dans notre liquide ionique. Tokuda *et al.* [100] et Azevedo *et al.* [102] ont précisé que leur échantillon contenait respectivement 40 et 75 ppm d'eau tandis que le nôtre en contient pratiquement dix fois plus,
- les différences obtenues par rapport aux résultats de Dzyuba *et al.* [105] et de Yang *et al.* [115] semblent dépendre de la température. L'hypothèse de la contamination avec de l'eau lors de leurs mesures est plausible, car ces déviations tendent vers celles obtenues avec le liquide contaminé par l'eau,
- les différences par rapport aux travaux du groupe de Tokuda sont systématiquement positives (entre +0,2 et +0,4%). L'échantillon utilisé par Tokuda *et al.* a été soigneusement préparé, séché et caractérisé, cependant durant leurs mesures, ils ont utilisé un densimètre de faible précision (0,1%) entraînant une faible exactitude de leurs mesures,
- les différences par rapport aux travaux de Blanchard *et al.* [12] et de Gu et Brennecke [106] sont souvent comprises entre les déviations obtenues entre notre liquide sec et saturé par l'eau. Les déviations obtenues avec ces auteurs ne dépendent pas de la température. Ils ont précisé dans leurs articles les différentes quantités d'eau présentes dans leurs échantillons. Dans chacun des cas, elles sont égales à 1500 ppm. Ces quantités d'eau sont près de dix fois supérieures aux nôtres. Les différences par rapport aux travaux de ces auteurs ont donc été attribuées à la présence d'eau dans leurs échantillons.

Critiques apportées suite aux différentes comparaisons effectuées avec la littérature

Aux vues des différents graphiques de déviations de la masse volumique des liquides ioniques avec la température à pression atmosphérique, il est clair que les déviations sont relativement importantes en particulier avec le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$, le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$. Dans le Tableau 2.11, nous avons reporté les exactitudes estimées dans chaque cas qui peuvent être visualisées dans chacun des graphiques de déviations par les lignes discontinues.

TAB. 2.11 – Exactitudes des résultats obtenues lors de l'étude de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K à pressions atmosphérique

IL_{sec}	Exactitude /%
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	$\pm 0,5$
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	$\pm 0,5$
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	$\pm 0,1$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	$\pm 0,3$
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	$\pm 0,2$
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	$\pm 0,3$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	$\pm 0,3$

A partir de ce tableau, nous pouvons finalement fournir une exactitude de l'ensemble de ces valeurs qui est de 0,3%. Cette valeur est très élevée et peut être attribuée d'une part à la provenance, aux techniques de conditionnements des liquides ioniques ainsi qu'aux impuretés présentes dans ces liquides. C'est pourquoi, l'International Union of Pure & Applied Chemistry (IUPAC) vient de mettre en place une campagne de mesures concernant différentes propriétés dont la masse volumique sur des liquides ioniques de références dans le but de fournir des valeurs de référence pour les liquides ioniques [116].

Cette exactitude élevée peut être attribuée d'autre part, au fait que les liquides ioniques possèdent des masses volumiques bien supérieures aux substances organiques, aux solutions de NaCl ou encore à l'eau. Il est donc difficile d'étalonner un certain nombre de densimètres sur une gamme de masses volumiques incluant celles des liquides ioniques. C'est pour cette raison, que nous avons étalonné le densimètre avec un maximum de fluides étalons pour ainsi diminuer les erreurs provoquées lors de la prolongation de nos droites d'étalonnages jusqu'aux masses volumiques des liquides ioniques.

2.1.3.2 Volumes molaires des liquides ioniques secs et de leur mélange avec l'eau

L'étude des mélanges binaires (liquide ionique + eau), en fonction de la température et de la composition, est d'un grand intérêt, d'une part, car l'eau est la principale impureté dans les liquides ioniques et d'autre part, car elle est présente dans de nombreux procédés industriels. Une telle étude est dans le cas des liquides ioniques hydrophiles facile à réaliser mais cette tâche est beaucoup plus complexe pour les liquides hydrophobes. C'est probablement pour cette raison qu'aucune mesure sur les mélanges (liquide ionique hydrophobe + eau), en fonction de la composition de mélange, n'est présentée dans la littérature. Généralement, on retrouve dans la littérature des mélanges (liquide ionique hydrophile + eau) [70, 103, 115, 117, 118, 119] ou des mélanges parfaitement miscibles (liquide ionique + espèces moléculaire) [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124].

Nous allons tout d'abord présenter les volumes molaires des liquides ioniques secs et saturé afin d'étudier l'influence de l'eau sur cette propriété.

Influence de l'eau sur les volumes molaires des liquides ioniques

Le volume molaire (V_m) d'un fluide représente le volume occupé par une mole de ce fluide :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (2.14)$$

où (M /g mol⁻¹) est la masse molaire du fluide et (ρ /g cm⁻³) sa masse volumique.

Nous avons calculé en fonction de la température les volumes molaires à partir des masses molaires (Tableau 1.4) et volumiques calculées (Tableau 2.3) pour chacun des liquides étudiés secs ou saturés à 293 K (cas des hydrophobes). Les résultats expérimentaux de cette étude sont regroupés dans les Annexes A.1 et A.2. Dans un premier temps, nous allons discuter des volumes molaires des liquides ioniques secs puis nous montrerons l'influence de l'eau sur les volumes molaires. D'après les résultats présentés dans l'Annexe A.1 et visualisés dans la Figure 2.12 , les volumes molaires des sels étudiés sont compris dans une gamme sensiblement plus large (comprise entre 180 et 300 cm³ mol⁻¹ à 298 K) par rapport à la masse volumique (comprise entre 1,2 et 1,6 cm³ mol⁻¹ à 298 K) . Les volumes molaires des IL_{sec} sont compris entre 188 et 303 cm³ mol⁻¹ à 298 K et entre 203 et 329 cm³ mol⁻¹ à 423 K. Le volume molaire des liquides ioniques augmente donc avec la température, une élévation de 125 K ayant pour conséquence d'accroître leurs volumes molaires des IL_{sec} entre 6% et 9%. Par analogie avec masses volumiques, les volumes molaires dépendent également du sel choisi ainsi nous remarquons que : $V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^- > V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > V_m[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^- > V_m[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- > V_m[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- \geq V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$

Quelle que soit la masse volumique, la masse molaire a donc un effet prépondérant sur le volume molaire.

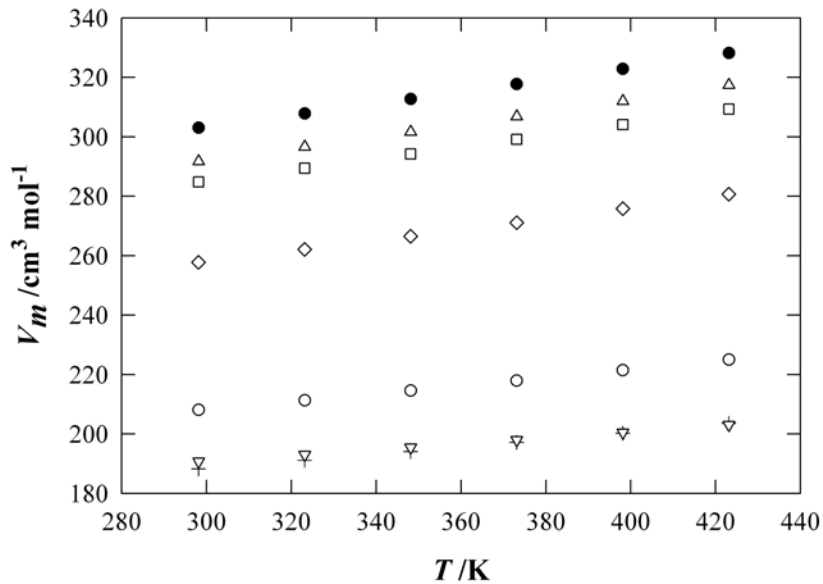


FIG. 2.12 – Volumes molaires des IL_{sec} en fonction de la température. + : $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$; ▽ : $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$; ○ : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; □ : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; ● : $[C_4C_1Pyrrro]^+[Ntf_2]^-$; △ : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; ◇ : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

Il est également intéressant d'exprimer le comportement volumétrique des liquides ioniques en terme de volume molaire après contamination en eau. Pour cela, nous avons tout d'abord calculé les masses molaires des mélanges ($M_m^{sat.293K}$) de liquides hydrophobes saturés par l'eau à 293 K ($x_{eau}^{sat.293K}$) (Tableau 2.12) selon :

$$M_m^{sat.293K} = M_{IL}(1 - x_{eau}^{sat.293K}) + M_{eau}x_{eau}^{sat.293K} \quad (2.15)$$

Dans laquelle, M_{IL} , M_{eau} et $M_m^{sat.293K}$ sont respectivement les masses molaires du liquide ionique, de l'eau et de leur mélange de fraction molaire $x_{eau}^{sat.293K}$.

A partir de ces données, nous avons comparé les volumes molaires des liquides ioniques secs et contaminés. Les déviations relatives δ ont été calculées en prenant les résultats des liquides ioniques secs comme références et sont présentées dans le Tableau 2.12 pour la température de 298 K.

TAB. 2.12 – Effet de l'eau sur les masses molaires et sur les volumes molaires des liquides ioniques hydrophobes à 298 K. M_{IL} , M_{eau} et $M_m^{sat.293K}$ sont respectivement les masses molaires du liquide ionique, de l'eau et de leur mélange de fraction molaire $x_{eau}^{sat.293K}$, δ représente l'écart relatif entre les masses molaires des mélanges et des liquides secs.

IL	M_{IL} /g mol ⁻¹	x_{eau}^{sec} /10 ⁻³	V_m^{sec} /cm ³ mol ⁻¹	$M_m^{sat.293K}$ /g mol ⁻¹	$x_{eau}^{sat.293K}$ /10 ⁻³	$V_m^{sat.293K}$ /cm ³ mol ⁻¹	δ %
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	284,18	2,4	208,1	203,61	303	150,9	- 27
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	419,37	1,2	291,7	290,62	321	204,3	- 30
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	391,31	1,1	257,8	277,60	305	185,3	- 28
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	396,38	1,5	284,7	304,93	242	220,3	- 23

Nous remarquons que tous les écarts relatifs (δ) calculés sont très importants (compris entre -23 et -30%), l'eau a donc une grande influence sur les volumes molaires des liquides ioniques. Cette influence est provoquée par la forte différence entre les masses molaires des liquides ioniques et celle de l'eau. Le volume d'une mole de mélange (liquide ionique + eau) peut être jusqu'à 30% plus petit que le volume du liquide ionique pur.

A partir de ces constatations, nous avons poursuivi cette étude pour les mesures en fonction de la composition en eau pour ainsi obtenir les volumes molaires d'excès V^E en fonction de la composition :

$$V^E = \frac{1}{\rho_m} \sum_{i=0}^N x_i M_i - \sum_{i=0}^N \frac{x_i M_i}{\rho_i} \quad (2.16)$$

où ρ_m correspond à la masse volumique du mélange et où x_i , M_i et ρ_i sont respectivement la fraction molaire, la masse molaire et la masse volumique du constituant i .

Nous avons corrélé l'ensemble des volumes molaires d'excès en fonction de la composition en eau par une équation de type Redlich-Kister, exprimée sous la forme :

$$V^E = (x_{eau} - x_{eau}^2) (A + B(2x_{eau} - 1) + C(2x_{eau} - 1)^2) \quad (2.17)$$

où A , B et C sont des paramètres ajustables. L'ensemble des valeurs expérimentales obtenues lors de cette étude, ainsi que les paramètres des équation de Redlich-Kister sont reportés en Annexe A.2.

Pour cette étude, les résultats obtenus pour l'étude des mélanges (liquide ionique hydrophobe + eau), puis (liquide ionique hydrophile + eau) sont tout d'abord présentés et comparés avec la littérature, puis commentés.

Etude des mélanges (liquide ionique hydrophobe + eau)

La préparation des mélanges binaires (liquide ionique hydrophobe + eau), à une composition déterminée, a nécessité la mise en place d'une procédure expérimentale particulière. Dans le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, nous avons vu que ce liquide peut accepter près de 30% en terme de fraction molaire d'eau à 293 K. Donc, pour préparer 100 g d'un tel mélange, il ne faut ajouter que 2 g d'eau au $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$. Il est donc complexe de réaliser avec une grande précision les mélanges binaires avec les liquides ioniques hydrophobes.

C'est pourquoi, nous avons mis au point, au LTSP, une méthode de préparation de nos mélanges pour chaque composition. Elle repose sur le fait que les liquides ioniques n'ont pas de tension de vapeur mesurable à température proche de l'atmosphérique. Pour chacun des liquides ioniques hydrophobes, nous avons préparé les mélanges à 293 K saturés en eau. Ensuite, les autres compositions ont été réalisées en séchant sous vide nos liquides saturés à 293 K pendant des temps différents pour obtenir des compositions différentes. La composition des mélanges a été déterminée avant les mesures volumétriques puis vérifiée après par titration Karl-Fischer. Nous avons ainsi pu effectuer, pour chacun des liquides ioniques hydrophobes étudiés, des mélanges de compositions comprises entre les fractions molaires $x_{\text{eau}}^{\text{sec}}$ et $x_{\text{eau}}^{\text{sat.293K}}$. Pour cette méthode, nous estimons l'erreur sur les fractions molaires inférieure à 0,5%.

Nous avons mesuré les masses volumiques des différents mélanges tous les 10 K sur une gamme de température comprise entre 293 à 343 K. L'ensemble des résultats de cette étude est présenté dans l'Annexe A.2. Nous allons illustrer dans plusieurs figures les tendances obtenues pour l'évolution des volumes d'excès en fonction de la composition et de la température.

Tout d'abord, la Figure 2.13 présente les résultats obtenus pour le mélange binaire ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{PF}_6]^- + \text{eau}$) en fonction de la composition en eau et de la température. La figure 2.14 fournit à 303 K, ensuite, les variations du volume molaire d'excès pour les différents liquides ioniques hydrophobes.

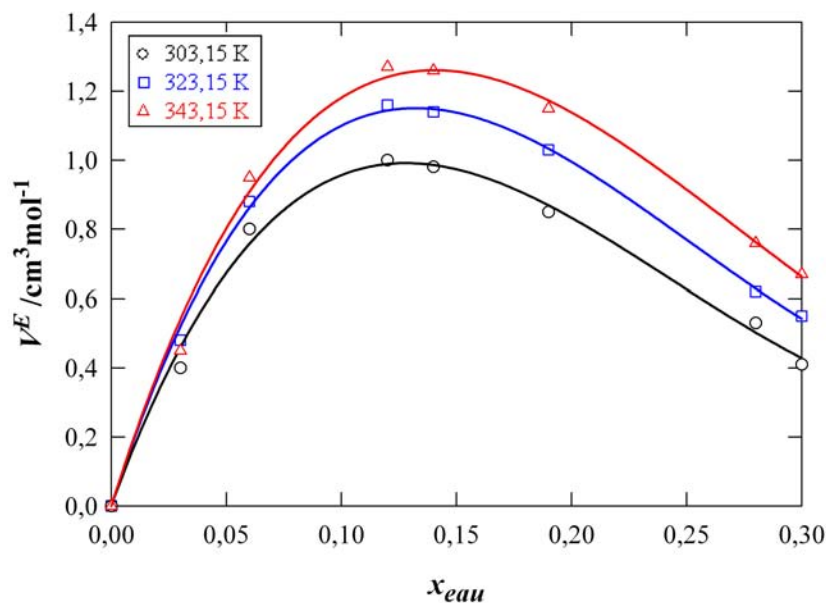


FIG. 2.13 – Variations du volume molaire d'excès du système ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- + \text{eau}$) en fonction de la fraction molaire en eau. Les lignes représentent la corrélation des données par l'équation de Redlich-Kister du second ordre (c.f. Annexe A.2).

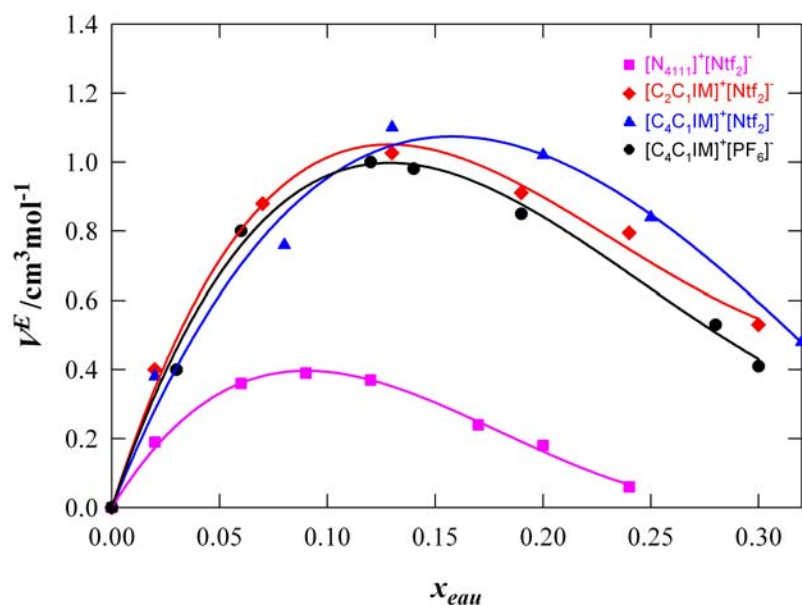


FIG. 2.14 – Variations du volume molaire d'excès du système (liquide ionique + eau) en fonction de la fraction molaire en eau à 303 K. Les lignes représentent la corrélation des données par l'équation de Redlich-Kister du second ordre (c.f. Annexe A.2).

Pour chacun des systèmes étudiés, les volumes molaires d'excès sont tous positifs et augmentent avec la température comme illustré dans les Figures 2.13 et 2.14. Il en résulte pour chacun des cas, que le volume molaire de mélange est plus grand que le volume molaire idéal. Cependant, ce comportement non idéal varie avec la composition en eau et permet de prévoir une forme en "S" du volume molaire d'excès en fonction de la composition en eau du mélange. Nous pouvons déduire de la Figure 2.14 que les volumes molaires d'excès des mélanges avec les liquides hydrophobes, semblent dépendre principalement de la structure du cation. En effet, les liquides ioniques composés des cations imidazoliums ont un comportement similaire avec l'eau et, quelque soit l'anion, différent de celui du cation ammonium. Pour les imidazoliums, l'extremum est observé, à 303 K, en moyenne vers une fraction molaire en eau : x_{eau} de 0,15 avec un volume molaire d'excès : V^E proche de $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Tandis que pour l'ammonium, cet extremum est atteint, à 303 K, pour x_{eau} valant 0,09 avec un volume d'excès : V^E de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Etude des mélanges (liquide ionique hydrophile + eau)

Pour les liquides hydrophiles, comme le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$, les compositions ont été déterminées par double pesée et par titration Karl-Fisher, pour ainsi vérifier la justesse des mesures faites par la titration Karl-Fischer. Pour éviter toute contamination en eau par contact avec l'atmosphère, nous avons utilisé une seringue leur lock pour effectuer nos mélanges. Pour cette méthode, nous estimons l'erreur sur les fractions molaires inférieure à 0,05% incluant les erreurs de pesées et occasionnées lors des mesures Karl-Fisher.

Nous avons représenté, sur la Figure 2.15, le volume molaire d'excès en fonction de la composition en eau du mélange ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- + \text{eau}$) à 303 K et à pression atmosphérique à partir des mesures effectuées au LTSP et des résultats de Rebelo *et al.* [103]. Clairement, nous voyons, d'une part que le volume molaire d'excès du mélange ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- + \text{eau}$) à 303 K est positif avec un extremum obtenu pour une fraction molaire en eau de 0,6 et un volume molaire d'excès de $0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. D'autre part, il est remarquable que nos résultats sont en très bon accord avec ceux publiés par le groupe de Rebelo. En effet, après avoir calculé les paramètres de l'équation de Redlich-Kister (c.f. Annexe A.2), nous observons une différence maximale de +0,07% avec leurs résultats. Nous pouvons en déduire que notre appareil et notre procédure de préparation des mélanges nous permettent de calculer avec une bonne exactitude les volumes d'excès des mélanges (liquide ionique + eau).

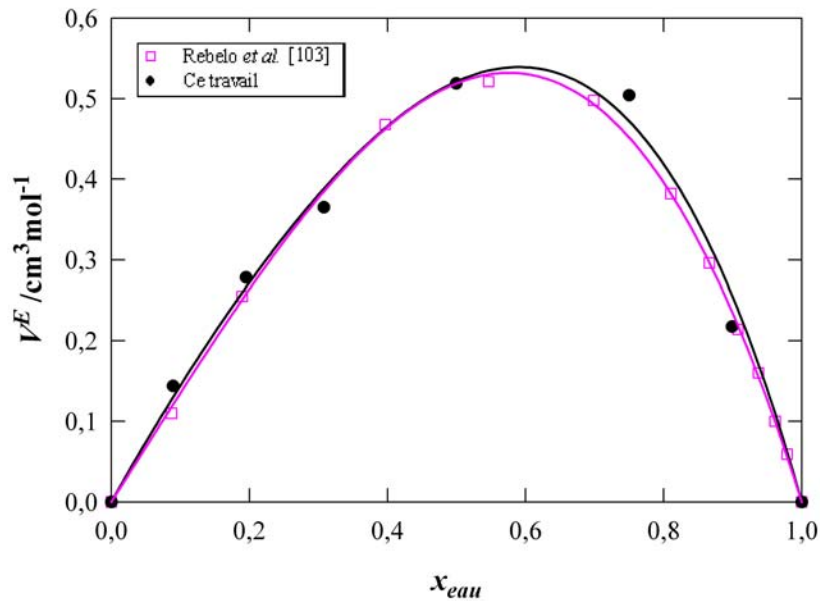


FIG. 2.15 – Variations du volume molaire d'excès du système ($[C_4C_1IM]^+[BF_4]^- + \text{eau}$) en fonction de la fraction molaire en eau à 303 K et à pression atmosphérique. Les lignes représentent la corrélation des données par l'équation de Redlich-Kister du second ordre (c.f. Annexe A.2).

Les résultats obtenus lors de l'étude du mélange ($[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^- + \text{eau}$) à 293 K et à pression atmosphérique sont reportés dans la Figure 2.16. Dans cette figure, nous avons également fait figurer les volumes molaires d'excès, que nous avons calculées, à partir des travaux de Yang *et al.* [115]. Il apparaît alors que nos résultats ne concordent pas avec les leurs. En effet, nous avons obtenu une forme en "S" du volume molaire d'excès en fonction de la composition en eau du mélange, tandis que celle observée des travaux de Yang *et al.* [115] ne l'est pas. De plus, les extrema observés dans chacun des cas ne concordent pas. Nous avons obtenu un extremum négatif pour les volumes molaires d'excès pour une fraction molaire d'eau de 0,5 (et un extremum positif pour $x_{eau} = 0,9$) tandis que celui de Yang *et al.* est obtenu pour $x_{eau} = 0,8$. Une telle différence peut être justifiée à la vue des déviations obtenues entre nos mesures et les leurs pour les liquides ioniques secs, comme nous l'avons indiqué précédemment. De plus, le travail récent de Domanska *et al.* [118] portant sur l'évolution du volume d'excès selon la composition de mélanges ($[C_1C_1IM]^+[C_1SO_4]^- + \text{eau}$) décrit également une forme en "S". Cette évolution, identique à celle observée pour le mélange ($[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^- + \text{eau}$), peut alors justifier nos résultats, du point de vue que les liquides ioniques $[C_1C_1IM]^+[C_1SO_4]^-$ et $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ ont des structures voisines.

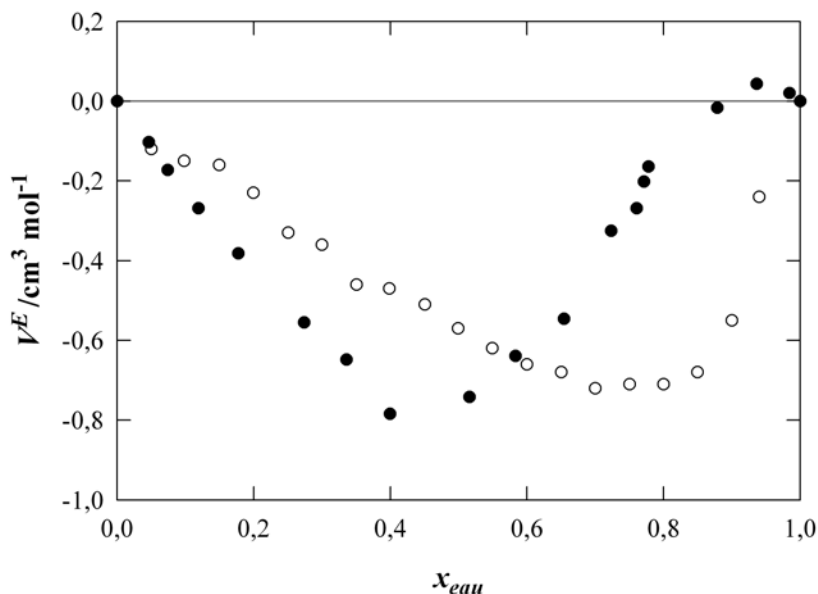


FIG. 2.16 – Variations du volume molaire d'excès du système $([C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^- + \text{eau})$ en fonction de la fraction molaire en eau à 293,15 K et à pression atmosphérique et comparaison de nos mesures : ● avec celles de Yang et al. réalisées à 298 K [115] : ○.

Discussion des résultats obtenus pour les mélanges (liquide ionique + eau)

Les résultats obtenus pour les mélanges (liquide ionique + eau) contenant un liquide ionique hydrophobe ou le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ ont tous montrés que leur volume molaire d'excès est positif. L'ajout d'eau dans ces liquides ioniques ne suit pas l'idéalité mais conduit à une augmentation du volume molaire réel de mélange. Ces résultats peuvent suggérer que l'eau affaiblit, les interactions électrostatiques entre les paires d'ions, et plus généralement, l'énergie cohésive globale du système.

Les différences de volume d'excès obtenues entre les cations imidazolium et ammonium peuvent être expliquées par la différence de structure entre ces deux "familles de cations". De part sa structure (cycle aromatique), nous pouvons supposer que le cation imidazolium possède plus d'atomes d'hydrogène présents sur le cycle aromatique accessibles pour les atomes d'oxygène de l'eau, entraînant ainsi des interactions ions-dipôle plus favorables, que dans le cas du cation ammonium (linéaire).

Dans le cas du mélange $([C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^- + \text{eau})$, pour des compositions de mélange riche en liquide ionique (i.e. $x_{eau} < 0,8$), le volume molaire d'excès est négatif puis il devient positif pour des compositions de mélange plus riche en eau. Pour des compositions riches en liquide ionique ($x_{eau} < 0,8$), l'eau conduit donc à une réduction du volume molaire de mélange. Ces observations laissent imaginer que les interactions ion-dipôle compensent la diminution des attractions électrostatique entre les paires d'ions. Par contre au delà de cette composition de mélange, les interactions ion-dipôle ne la compense plus, entraînant une

augmentation du volume molaire réel de mélange traduisant ainsi la forme en "S" du volume molaire d'excès de ce mélange ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- + \text{eau}$).

La connaissance de l'enthalpie molaire d'excès de chaque système binaire étudié, nous permettrait de pouvoir consolider ces hypothèses.

2.1.4 Résultats aux pressions élevées

L'étude de la masse volumique des liquides ioniques s'est poursuivie par des mesures en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K et de la pression jusqu'à 40 MPa. Les masses volumiques en fonction de la température et de la pression des IL_{sec} sont fournis dans l'Annexe A.3. Les volumes molaires ont été calculés en chaque point et sont également présentés dans cette annexe.

Nous avons utilisé l'équation de Tait généralisée à quatre paramètres ajustables afin de représenter nos données. Cette équation représente la masse volumique ρ en fonction de la température T et de la pression p , comme explicité dans l'équation suivante,

$$\frac{\rho - \rho_{ref}}{\rho} = C \ln \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_{ref}} \right) \quad (2.18)$$

où ρ_{ref} est la masse volumique de référence obtenue à l'aide de la corrélation à pression atmosphérique (dans ce cas $p_{ref} = 0,1$ MPa - Tableau 2.3), C un paramètre ajustable et $B(T)$ un polynôme du second degré défini par :

$$B(T) = \sum_{i=0}^2 B_i(T)^i \quad (2.19)$$

Le Tableau 2.13 présente les paramètres C et $B(T)$ des équations de Tait. Dans l'Annexe A.3, pour chacune des masses volumiques mesurées, nous avons également présenté les déviations relatives (δ /%) des valeurs expérimentales par rapport aux valeurs calculées par l'équation de Tait. L'incertitude associée aux valeurs de la masse volumique en fonction de la température et de la pression peut être estimée par l'analyse statistique des déviations moyennes absolues (AAD) obtenues avec chaque liquide ionique. Cette étude montre que l'incertitude de nos mesures est dans tous les cas inférieure à 0,01%, sauf dans le cas du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ où elle est de 0,022%. Il est désormais possible de calculer en fonction de T et de p , les propriétés volumétriques (masse volumique, volume molaire et les coefficients mécaniques) de ces sept liquides ioniques sur des gammes de température et de pression comprises respectivement entre 293 et 423 K et 0,1 à 40 MPa, un aperçu de ces propriétés est fourni dans l'Annexe A.4.

TAB. 2.13 – Paramètres B_i et C de l'équation de Tait obtenus pour l'étude de la masse volumique des IL_{sec} en fonction de la température (293 à 413 K) et de la pression (0,1 à 40 MPa) et estimation de la précision des corrélations (AAD).

IL_{sec}	$10^2 C$	B_0	B_1	$10^3 B_2$	AAD
		/MPa	/ MPa K ⁻¹	/ MPa K ⁻²	/%
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	3,680	424,830	- 1,648	1,935	0,009
$[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	8,284	698,846	- 2,279	2,375	0,022
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	9,981	589,124	- 1,788	1,625	0,002
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	8,849	579,620	- 1,546	1,284	0,006
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	14,302	1117,440	- 3,449	3,133	0,004
$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	10,358	620,895	- 1,765	1,543	0,004
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	12,888	489,170	- 1,483	1,445	0,008

2.1.4.1 Propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de T et de p

Pour chacun des sept liquides ioniques étudiés, nous avons calculé les masses volumiques, les volumes molaires et les coefficients de dilatation isobare α_p (à partir de l'équation 2.1) et de compressibilité isotherme κ_T (à partir de l'équation 2.2) en fonction de la température et de la pression. Il est important d'abord de noter que les coefficients mécaniques dépendent fortement des fonctions de corrélation qui décrivent la masse volumique (ou le volume molaire) en fonction de la température et de la pression. Pour des mesures effectuées dans une gamme de température d'environ 70 K, une fonction linéaire est suffisante pour corréler la masse volumique en fonction de la température. Comme la masse volumique est décroissante avec la température, il en résulte que le coefficient α_p est croissant avec la température. Ceci est conforme à la théorie qui prévoit que les coefficients mécaniques tendent vers l'infini lorsque l'on s'approche du point critique. De nombreux auteurs utilisent une fonction quadratique qui mathématiquement décrit mieux leurs masses volumiques en fonction de la température ceci se fait parfois au détriment du sens physique du coefficient α_p .

Les coefficients mécaniques calculés à partir de l'équation de Tait ont été comparés à ceux calculés à partir d'équations linéaire et quadratique sur les isobares (la dérivée donne accès à α_p) et sur les isothermes (la dérivée donne accès à κ_T). L'incertitude associée aux coefficients mécaniques en fonction de la température et de la pression est estimée à 5% d'après une analyse statistique des résultats issus de cette étude comparative.

Comme exemple représentatif de l'ensemble des liquides ioniques, nous avons choisi de représenter dans la Figure 2.17, pour un liquide ionique, le $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$, les propriétés volumétriques en fonction de p le long de six isothermes.

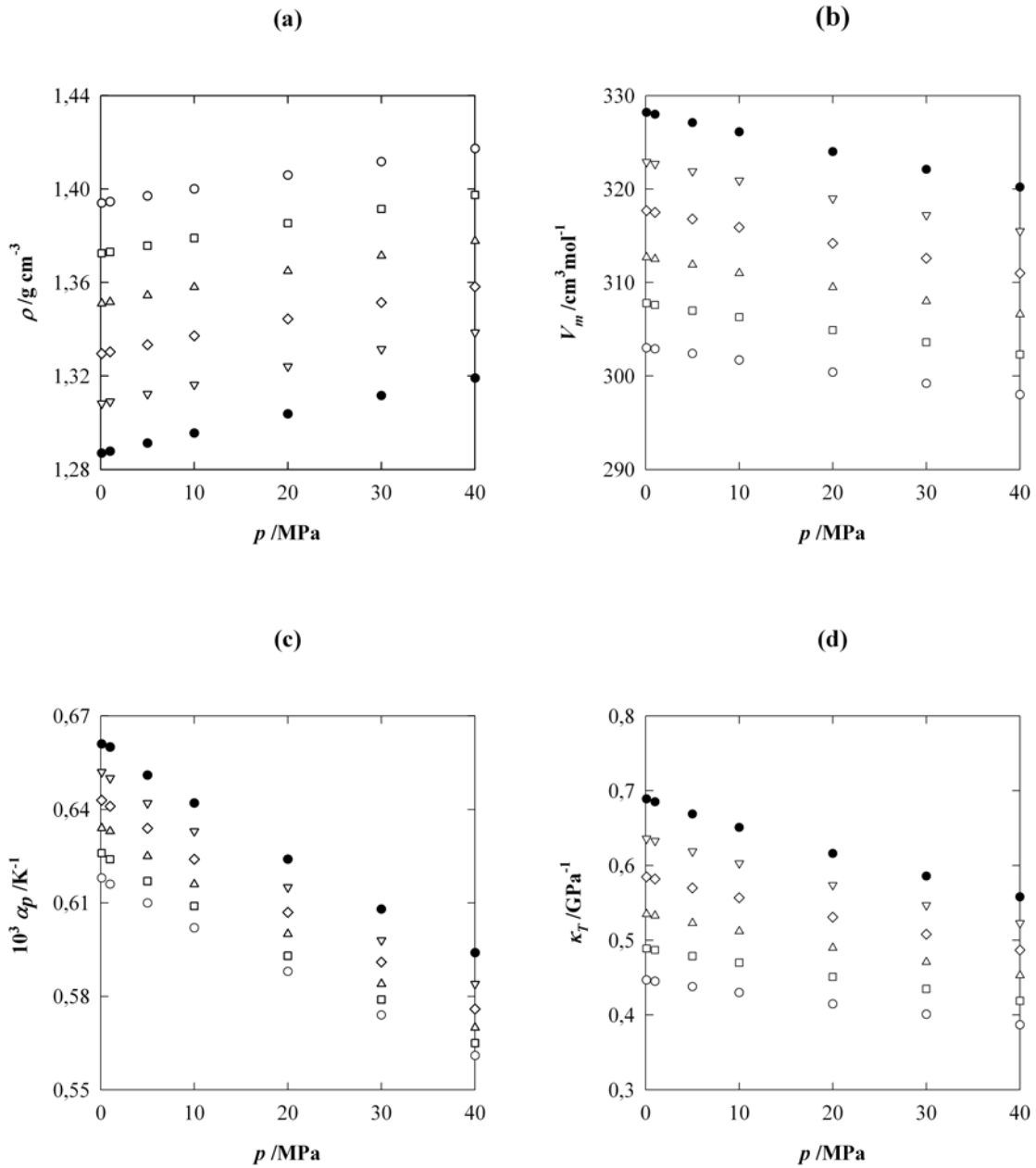


FIG. 2.17 – Influence de la pression sur la masse volumique (a), le volume molaire (b) α_p (c) et κ_T (d) du $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ le long de six isothermes : \circ : 298,15 K ; \square : 323,15 K ; \triangle : 348,15 K ; \diamond : 373,15 K ; ∇ : 398,15 K ; \bullet : 423,15 K.

Afin de quantifier les effets de la température et de la pression sur les différentes propriétés volumiques, les valeurs de la masse volumique, du volume molaire, et des coefficients mécaniques ont été calculés à partir de l'équation de Tait (Tableau 2.13) aux extremum des gammes de pression et de température (Tableaux 2.14 et 2.15).

TAB. 2.14 – Masse volumique et du volume molaire des liquides ioniques secs en fonction de la température le long de deux isobares à 0,1 et 40 MPa.

$\rho^{cal.} \text{ IL}_{sec} / \text{g cm}^{-3}$				
IL_{sec}	0,1 MPa		40 MPa	
	298,15 K	423,15 K	298,15 K	423,15 K
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	1,2008	1,1110	1,2169	1,1319
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	1,3658	1,2633	1,3821	1,2836
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,4378	1,3210	1,4643	1,3589
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,5177	1,3945	1,5392	1,4233
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,3921	1,2815	1,4129	1,3129
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	1,3940	1,2870	1,4173	1,3191
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	1,2394	1,1643	1,2729	1,2088
$V_m^{cal.} \text{ IL}_{sec} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$				
IL_{sec}	0,1 MPa		40 MPa	
	298,15 K	423,15 K	298,15 K	423,15 K
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	188,2	203,4	185,7	199,7
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	208,1	225,0	205,6	221,4
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	291,7	317,5	286,4	308,6
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	257,8	280,6	254,2	274,9
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	284,7	309,3	280,5	301,9
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	303,0	328,2	298,0	320,2
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	190,6	202,9	185,6	195,5

Pour chacun des liquides ioniques, la masse volumique diminue avec la température et augmente avec la pression comme l'indique le Tableau 2.14. Il en résulte donc que le volume molaire augmente avec la température et diminue avec la pression. Sur les deux isobares reportées, une variation de 125 K a pour conséquence de diminuer la masse volumique des liquides ioniques de 6 à 9% à 0,1 MPa et de 5 à 8% à 40 MPa. Il est remarquable que ces diminutions sont quasiment similaires pour tous les liquides ioniques, elles sont proches de 8 à 9% à 0,1 MPa sauf dans le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ où elle est d'environ 6%. En suivant le même raisonnement que précédemment, mais cette fois-ci en faisant varier la pression le long de deux isothermes à 298 et 423 K, nous observons que les masses volumiques des liquides ioniques augmentent avec la pression entre 1 et 3% à 298 K et entre 2 et 4% à 423 K. De plus, il s'avère que le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ est le liquide qui est le plus sensible aux

variations de pression.

Dans les gammes de température et de pression étudiées, l'effet sur les masses volumiques des liquides ioniques provoqué par des variations de pression a donc un impact beaucoup moins important que celui occasionné par les variations de la température. Le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ est le liquide ionique le plus et le moins affecté par respectivement les variations de pression et de température. Ces observations impliquent des différences importantes pour les propriétés mécaniques entre ce liquide ionique et les autres en fonction de T et p (Tableau 2.15).

TAB. 2.15 – Variation du coefficient α_p et κ_T des liquides ioniques en fonction de la température le long de deux isobares à 0,1 et 40 MPa.

$10^3 \times \alpha_p^{cal.} \text{ IL}_{sec} / \text{K}^{-1}$				
IL_{sec}	0,1 MPa		40 MPa	
	298,15 K	423,15 K	298,15 K	423,15 K
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	0,616	0,633	0,568	0,631
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	0,602	0,643	0,555	0,615
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,660	0,696	0,591	0,612
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,662	0,692	0,618	0,638
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,641	0,684	0,580	0,602
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	0,493	0,506	0,407	0,435
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,618	0,661	0,561	0,594
$\kappa_T^{cal.} \text{ IL}_{sec} / \text{GPa}^{-1}$				
IL_{sec}	0,1 MPa		40 MPa	
	298,15 K	423,15 K	298,15 K	423,15 K
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	0,348	0,496	0,256	0,328
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	0,360	0,519	0,311	0,423
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,498	0,808	0,423	0,628
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,380	0,569	0,329	0,462
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,389	0,653	0,356	0,566
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	0,733	1,068	0,614	0,833
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	0,447	0,689	0,387	0,558

Pour chacun des liquides ioniques, les coefficients α_p et κ_T augmentent avec la température et diminuent avec la pression comme le montre le Tableau 2.15. En suivant les deux isobares (0,1 MPa et 40 MPa), nous remarquons qu'une variation de température de 125 K, à 0,1 MPa et à 40 MPa, a pour conséquence d'augmenter α_p respectivement de 2 à 7% et de 3 à 10% et κ_T respectivement de 29 à 41% et de 21 à 37%. Le coefficient κ_T des liquides ioniques est donc plus sensible que le coefficient α_p aux variations de température. Le long des deux isothermes choisies (298 et 423 K), nous observons que les coefficients α_p et κ_T des liquides ioniques diminuent respectivement de 8 à 22% et de 9 et 36% à 298 K et jusqu'à 17% et 52% à 423 K. Le long de ces deux isothermes, les effets de pression ont donc beaucoup plus d'incidences sur le coefficient κ_T des liquides ioniques que sur α_p .

Dans les gammes de température et de pression étudiées, les coefficients α_p et κ_T sont sensiblement du même ordre de grandeur sauf dans le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ qui possède un α_p plus faible et un κ_T plus élevé que les autres liquides ioniques. Une analyse plus profonde montre que le coefficient α_p des liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- a un comportement quasiment similaire vis-à-vis des variations de température et de pression. En effet, α_p varie plus avec l'augmentation de la pression qu'avec celle de la température. Le phénomène inverse a été observé pour les liquides à base des anions BF_4^- et PF_6^- . D'après le Tableau 2.15, il est remarquable qu'à pression atmosphérique, le coefficient α_p dépend plus de l'anion que du cation. Aux pressions plus élevées, le coefficient α_p est du même ordre de grandeur dans tous les liquides ioniques sauf dans le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ qui présente et de loin le coefficient α_p le plus faible. Le coefficient κ_T des liquides ioniques a un comportement quasiment similaire vis-à-vis des variations de température et de pression, sauf dans le cas du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ qui est beaucoup plus sensible aux effets de pression.

2.1.4.2 Coefficients mécaniques ; données disponibles et comparaison avec les espèces moléculaires

Suite aux observations faites sur les coefficients mécaniques en fonction de T et de p pour les liquides étudiés, nous avons fait une étude bibliographique, dans un premier temps afin de comparer nos résultats avec la littérature, puis dans un second temps, afin d'étendre les observations faites précédemment pour un ensemble de liquides ioniques plus conséquent. Finalement, le comportement des liquides ioniques est examiné dans le contexte plus général en tenant compte des données pour les substances organiques, l'eau et le NaCl.

Comparaison de nos données avec la littérature

L'étude de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température et de la pression a été initialement abordée en 2002 par Gu et Brennecke [106]. Lors de leurs mesures, ils ont utilisé un pycnomètre pour des gammes de température et de pression comprises respectivement de 298 à 323 K et de 0,1 à 210 MPa et ont estimé leur incertitude sur la masse volumique égale à $8 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Ces auteurs ont présenté les propriétés volumétriques de quatre liquides ioniques : le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, le $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, le $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et le $[\text{C}_4\text{Py}]^+[\text{BF}_4]^-$. Depuis 2005, les travaux du groupe de Rebelo ont permis d'élargir sensiblement la base de données des masses volumiques des liquides ioniques en fonction de la pression [102, 114, 125]. Pour ce faire, ils ont utilisé deux techniques différentes pour l'obtention des propriétés volumétriques des liquides ioniques. Ils ont travaillé d'une part, avec un densimètre à tube vibrant (Anton Paar, DMA 512-P, sur des gammes de température et de pression allant respectivement de 298 à 333 K et de 0,1 à 65 MPa, incertitude sur la masse volumique $\pm 0,02\%$) et d'autre part, ils ont étudié la vitesse du son de liquides ioniques permettant d'accéder indirectement aux propriétés volumétriques (sur des gammes de température et de pression allant respectivement de 283 à 323 K et de 0,1 à 150 MPa, incertitude sur la masse volumique $\pm 0,05\%$). Ces auteurs ont étudiés plusieurs liquides ioniques, constitués des cations : $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$, $\text{C}_6\text{C}_1\text{IM}^+$ et trihexyl-tétradécylphosphonium (P_{66614}^+) et des anions : CH_3COO^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^- et Ntf_2^- .

Il nous est possible de comparer et de vérifier l'exactitude de nos mesures par rapport à la littérature. Nous avons choisi de présenter comme comparaison avec la littérature trois exemples qui permettent de vérifier la justesse de nos résultats. Tout d'abord, nous avons reporté dans la Figure 2.18, les différents coefficients α_p calculés ou reportés à pression atmosphérique pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$. Afin de comparer la dépendance de la température et de la pression sur le coefficient κ_T avec la littérature, nous avons choisi de présenter deux graphiques, le premier suivant la pression le long d'une isotherme pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ (Figure 2.19) et le second suivant la température le long d'une isobare pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ (Figure 2.20).

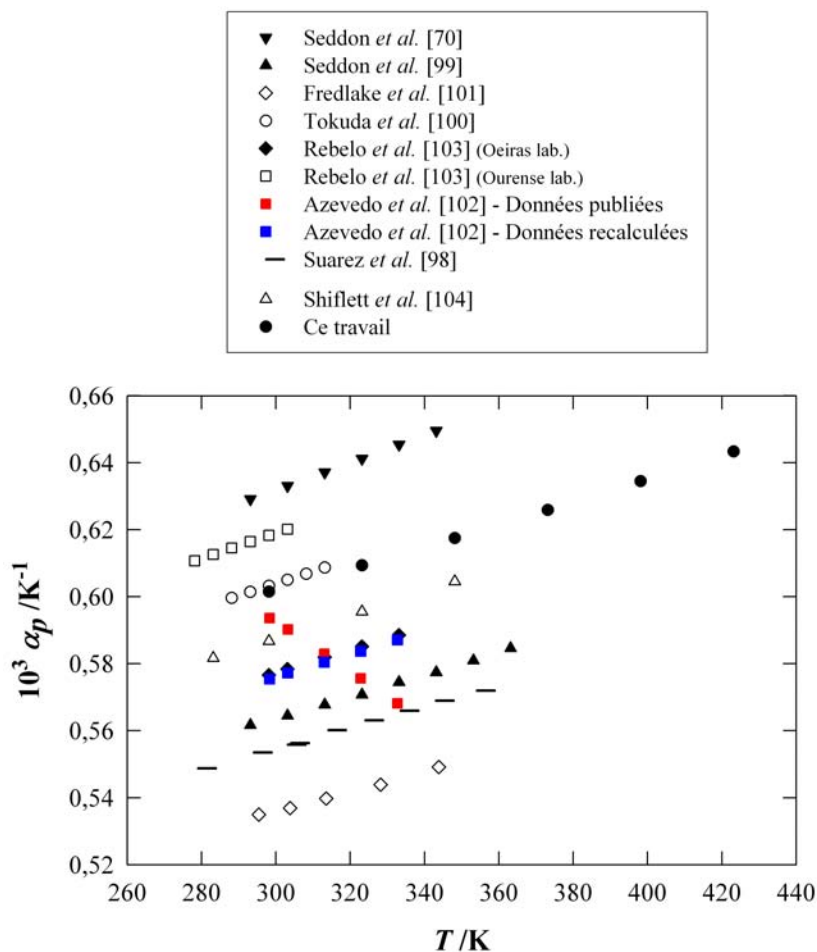


FIG. 2.18 – Coefficient α_p du $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la température - comparaison avec la littérature.

Sur cette figure, nous voyons que la dépendance avec la température du coefficient α_p publié par Azevedo *et al.* [102] à partir d'une équation quadratique, n'est pas réaliste. Nous avons obtenu des valeurs raisonnables pour α_p à l'aide d'une fonction linéaire. La comparaison avec l'ensemble des données de la littérature indique que l'exactitude de nos coefficients α_p peut être estimée à $\pm 10\%$ pour ce liquide ionique.

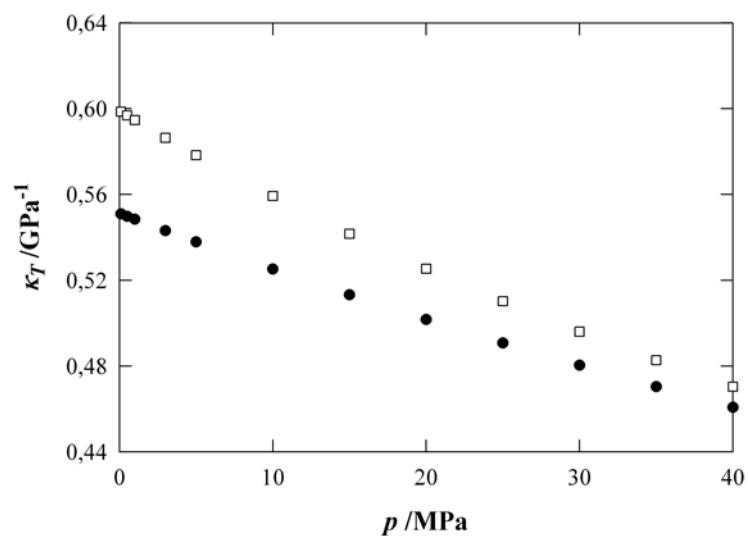


FIG. 2.19 – Coefficient κ_T du $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la pression à 323,15 K - comparaison avec la littérature \square : Azevedo et al [114]; \bullet : Ce travail.

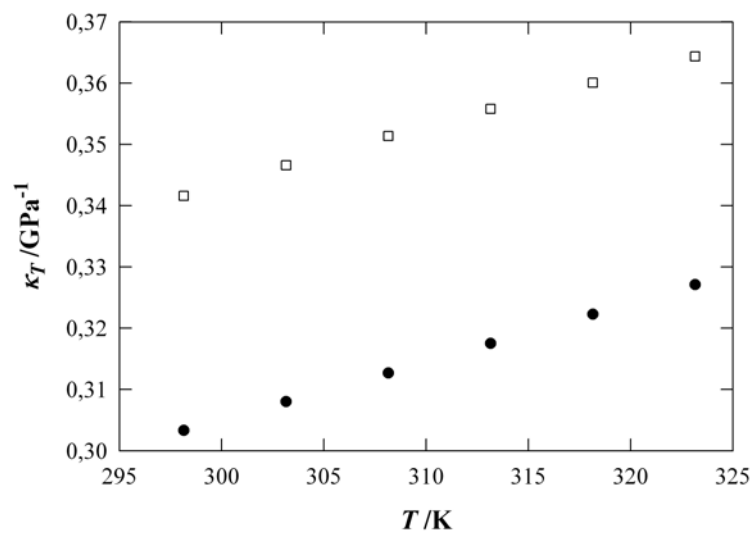


FIG. 2.20 – Coefficient κ_T du $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la température à 40 MPa - comparaison avec la littérature \square : Azevedo et al [102]; \bullet : Ce travail.

Clairement, nous avons observé des différences avec la littérature de l'ordre de $\pm 10\%$ pour les coefficients κ_T en fonction de la température et de la pression. Ces différences peuvent être expliquées à partir des impuretés présentes dans les liquides ioniques (nos liquides contiennent plus d'eau que ceux de Azevedo *et al.* [102, 114]) mais aussi par les incertitudes annoncées dans chacun des cas. En effet, ces auteurs annoncent une incertitude de $\pm 5\%$ sur les coefficients mécaniques, identique à la notre.

Après avoir comparé l'ensemble des coefficients α_p et κ_T des liquides ioniques avec la littérature en fonction de la température et de la pression, nous pouvons estimer les exactitudes pour ces coefficients à $\pm 10\%$. Les plus fortes déviations rencontrées avec la littérature ont été obtenues à 40 MPa pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et sont de l'ordre de $\pm 20\%$. Cependant, selon l'équation employée et donc la manière de corrélérer la masse volumique avec la température et la pression, de fortes différences ont été obtenues avec ce liquide. Ces différences peuvent atteindre $\pm 15\%$. L'exactitude annoncée de 10% sur l'ensemble des coefficients mécaniques semble être acceptable aux vues des erreurs perpétuées d'une part par le choix de la corrélation de la masse volumique et d'autre part occasionnées par les différences importantes rencontrées dans la littérature sur les masses volumiques des liquides ioniques.

Evolution des coefficients mécaniques en fonction de la structure ionique ou moléculaire

Afin de voir l'influence de la structure du cation et de l'anion sur le comportement des coefficients mécaniques des liquides ioniques, nous avons tracé, sur les Figures 2.21 et 2.22, l'évolution de κ_T en fonction de α_p à pression atmosphérique pour le méthylimidazole (C_1IM) et les sels constitués respectivement du cation $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$ puis de l'anion Ntf_2^- . Ces représentations donnent en chaque point un "couple" ($\alpha_p; \kappa_T$) à une température donnée, et nous permettent donc de comparer les propriétés mécaniques de plusieurs liquides ioniques entre elles. Les "couples" obtenus de la littérature ont été initialement recalculés car les dépendances des coefficients α_p avec la température n'étaient pas toujours correctes, et ceci en particulier dans le cas de l'article de Gu et Brennecke [106] qui présentait un coefficient α_p décroissant avec une corrélation de la masse volumique linéaire en fonction de la température.

Ce travail de 273 à 423 K :

◆ $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ ■ $[C_2C_1IM]^+[BF_4]^-$ ● $[C_2C_1IM]^+[PF_6]^-$ ▲ $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ ▲ $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$

Groupe de Rebelo [102, 125] de 298 à 333 K :

□ $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ ○ $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ △ $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ ▲ $[C_6C_1IM]^+[Ntf_2]^-$

Groupe de Brennecke [106] de 298 à 323 K :

● $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ ● $[C_6C_1IM]^+[PF_6]^-$ ■ $[C_6C_1IM]^+[BF_4]^-$ + Méthylimidazole : C_1IM

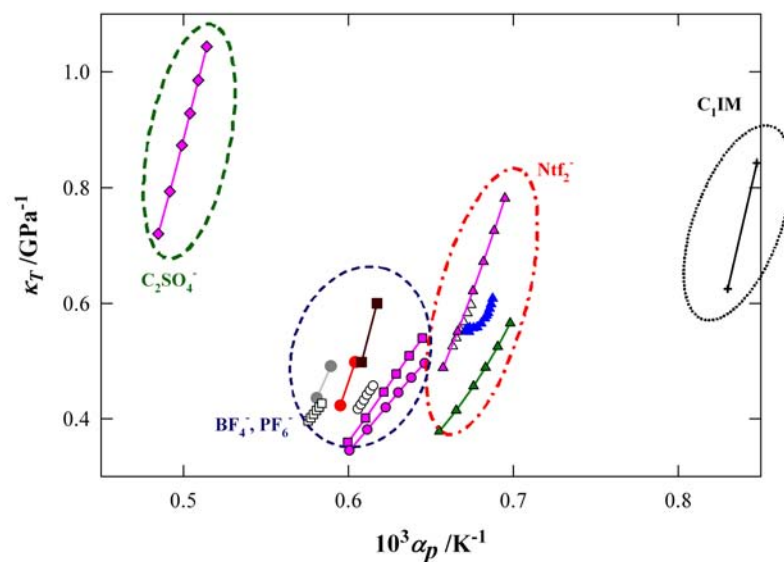


FIG. 2.21 – Influence de l'anion sur les coefficients mécaniques de liquides ioniques constitués du cation $C_xC_1IM^+$ à pression atmosphérique.

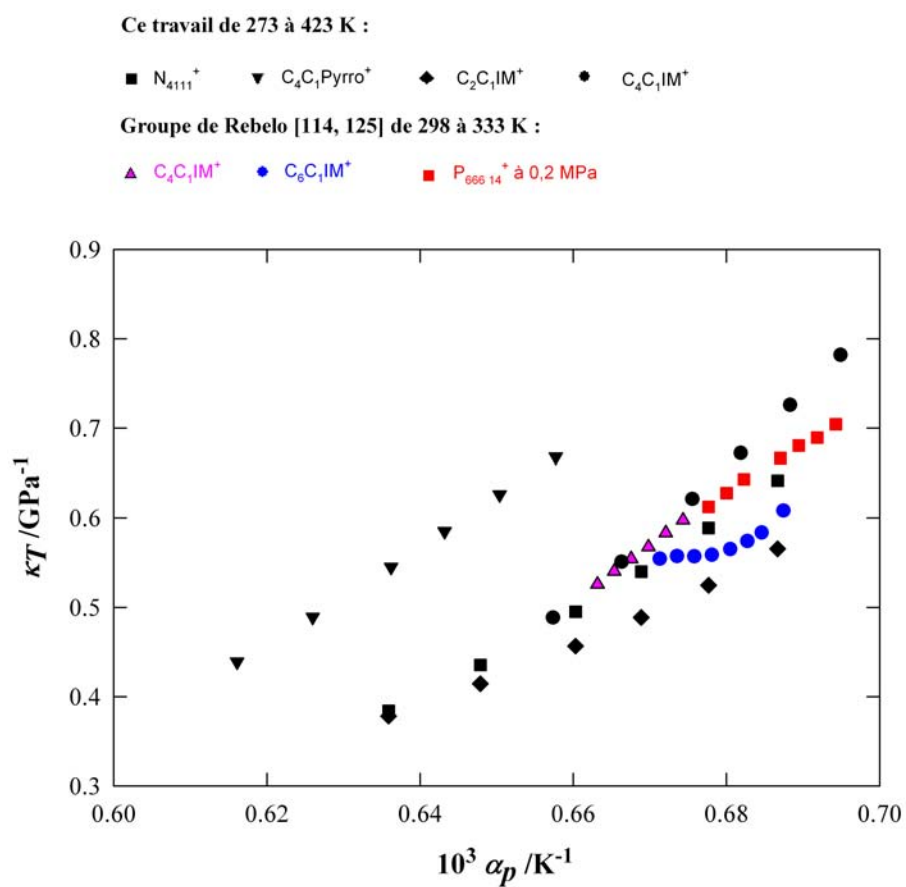


FIG. 2.22 – Influence du cation sur les coefficients mécaniques de liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- à pression atmosphérique.

A partir de ces figures, nous pouvons conclure qu'à pression atmosphérique, le comportement des coefficients mécaniques des liquides ioniques va plus dépendre de la structure de l'anion que du cation. De plus, à partir de la Figure 2.21, il s'avère que les coefficients mécaniques des $C_xC_1IM^+$ sont plus faibles que de ceux de leur précurseur : le méthylimidazole. La présence de charges sur le liquide ionique a donc pour incidence de diminuer les propriétés mécaniques.

Pour les liquides ioniques $C_xC_1IM^+$, nous avons pu délimiter trois zones suivant la structure de l'anion le constituant. La première peut être attribuée à l'anion Ntf_2^- qui possède, en comparaison avec d'autres liquides ioniques, le coefficient α_p le plus important. La seconde zone regroupe les anions BF_4^- et PF_6^- . Une différence entre les deux premiers groupes d'anion est traduite par la variation du coefficient κ_T avec la température qui est plus importante pour les liquides ioniques contenant l'anion Ntf_2^- . Finalement, la troisième zone est constituée de l'anion $C_2SO_4^-$ asymétrique qui possède des coefficients κ_T et α_p respectivement plus forts et plus faibles que les deux autres groupes.

Dans un second temps, avec la collaboration du Docteur Ivan Cibulka du Département de Chimie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies Chimiques de Prague, nous avons comparé, en suivant la même logique que précédemment, les coefficients mécaniques des liquides ioniques avec ceux de solvants organiques moléculaires classiques et de l'eau à pression atmosphérique (ou sur la ligne de saturation) sur une gamme de température allant de 298 à 373 K. A titre d'exemple, nous avons représenté dans la Figure 2.23 les variations de κ_T en fonction de α_p de trois liquides ioniques appartenant tous à une zone différente, l'eau, le NaCl (à 273 K) et quatre substances organiques. Pour chacune de ces substances, nous avons calculé pour quatre températures (298, 323, 358 et 373 K) quatre couples ($\alpha_p; \kappa_T$).

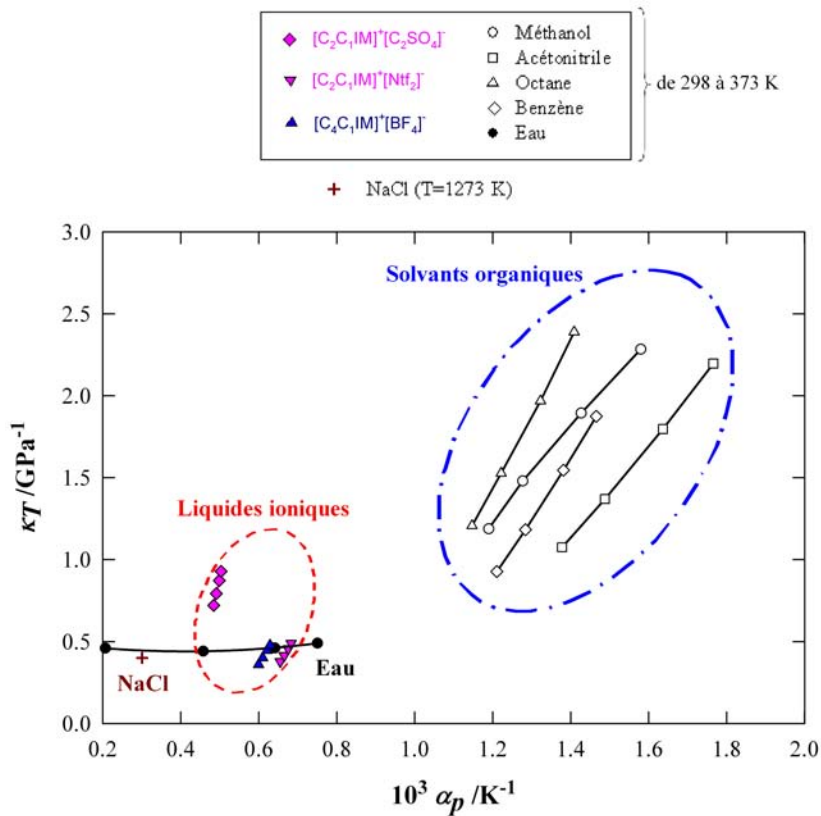


FIG. 2.23 – Comparaison des coefficients mécaniques à pression atmosphérique des liquides ioniques (de 298 à 373 K) avec des solvants usuels (de 298 à 373 K) et avec le NaCl à 1273,15 K.

A partir de cette représentation, nous pouvons dire que les liquides ioniques se comportent différemment que les solvants organiques. En effet, ces derniers ont des propriétés mécaniques plus élevées et celles-ci dépendent plus des effets de température et de pression.

Ils se rapprochent plus des sels fondus, par exemple le NaCl possède un coefficient α_p inférieure à ceux des liquides ioniques tandis que son coefficient κ_T est du même ordre que ceux des liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- .

Les liquides ioniques ont un coefficient κ_T plus important que celui de l'eau, il en résulte que les effets dus à la pression sont plus importants sur les liquides ioniques. Par contre, l'eau voit son coefficient α_p plus évoluer avec la température que celui des liquides ioniques, ces derniers sont donc beaucoup moins sensibles aux variations de température. Ceci est lié au fait que l'eau à l'état liquide, et plus particulièrement à 0,1 MPa, possède des propriétés thermodynamiques qui en font un fluide fondamentalement anormal (l'eau a une densité maximale à 277 K et a une valeur minimale pour le coefficient κ_T à 319,65 K).

Les liquides ioniques se comportent donc de manière différente des solvants classiques comme l'eau ou les solvants organiques en ce qui concerne les effets occasionnés par des variations de température ou de pression. Cette différence peut être expliquée par le fait que les liquides ioniques sont constitués d'ions. Ces ions de part leurs structures, et plus

précisément celle de l'anion, peuvent également permettre à une classification des propriétés mécaniques. Nous pouvons donc les distinguer des autres solvants et ainsi constater que leurs propriétés mécaniques ont un comportement intermédiaire entre celui de l'eau et celui des solvants organiques qui ressemblerait plus à celui des sels fondus.

2.1.5 Méthode empirique de prévision du volume molaire des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique

L'établissement de corrélations qui permettent de prédire les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques est un outil essentiel étant donné que le nombre de candidats viables ne cesse d'augmenter. En 2004, Yang *et al.* [127] ont montré qu'il était possible de prédire la masse volumique du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ en fonction de la température entre 278 et 323 K, à partir de sa tension de surface, cependant leur étude n'a pas été poursuivie avec d'autres liquides ioniques. En 2005, Kim *et al.* [128] ont développé un modèle basé sur les contributions de groupes pour calculer les masses volumiques des liquides ioniques en fonction de la température. Pour ce faire, ils sont partis d'un noyau (méthylimidazolium-anion) auquel ils ont ajouté successivement des groupements CH_2 et CH_3 pour la formation du liquide ionique désiré. L'inconvénient d'un tel modèle, est qu'il n'est pas très utile dans le cadre d'une étude, d'une part, faisant varier uniquement l'anion (du point de vue qu'il appartient au noyau centrale de leur contribution), et d'autre part, faisant intervenir d'autres familles de cation, de plus, l'exactitude d'un tel modèle n'est pas toujours très bonne (AAD : 0,55 %). En 2006, Deetlefs *et al.* [129] ont clairement montré qu'il était possible de prédire les masses volumiques des liquides ioniques à partir de leurs tensions de surface. Cependant, les erreurs associées à chacun des calculs de masses volumiques sont relativement importantes (proche de 1%) et limitent donc leurs extensions en fonction de la température.

Nous avons développé au LTSP, une méthode de calcul empirique qui permet de quantifier plus précisément les volumes molaires (masses volumiques) des liquides ioniques. C'est en nous basant d'une part sur les observations précédentes qui ont montrées que les coefficients mécaniques des liquides ioniques dépendent plus de l'anion que du cation et que le coefficient α_p des liquides ioniques varie peu suivant le choix des ions les constituant et d'autre part sur les travaux de Rebelo *et al.* [125, 126, 130] que nous avons établi ce modèle empirique. Dans cette section, nous montrerons les différents paramètres qui permettent de calculer les volumes molaires en fonction de la température pour les liquides ioniques à base du cation imidazolium, ces paramètres peuvent être ajustés pour les autres familles de cations.

2.1.5.1 Prévision du volume molaire à 298,15 K

Rebello *et al* [125, 126] ont montré qu'il était possible de calculer, à 298,15 K et à pression atmosphérique, le volume molaire d'un liquide ionique donné en le considérant comme la somme des volumes molaires occupés par le cation (V_c^*) et par l'anion (V_a^*) :

$$V_m = V_c^* + V_a^* \quad (2.20)$$

Dans ce cas, on suppose que le mélange (cation + anion) se fait de façon idéale (cette supposition est la première hypothèse du modèle de contribution). Cependant, pour effectuer ces calculs, il est nécessaire de connaître initialement le volume molaire occupé soit par le cation soit par l'anion. L'autre volume molaire occupé est alors obtenu par une simple soustraction du volume molaire du liquide ionique (déterminé expérimentalement) par le volume molaire occupé de l'ion choisi comme référence (ce volume occupé de référence constitue la seconde hypothèse de ce modèle de contribution). A la base de ce modèle de prévision, ils ont déterminé le volume molaire occupé par l'anion PF_6^- à partir de la longueur de la liaison P-F (1,73 Å) et du rayon de Van der Waals de l'ion F^- (1,35 Å). A partir de ces paramètres, ils ont calculé le volume de la sphère de rayon = 3,08 Å, représentant le volume molaire occupé par cet anion qu'ils ont appelé : "volume effectif" par la relation suivante :

$$V_a^* = \mathcal{N}_a \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) = 73,71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.21)$$

où \mathcal{N}_a est le nombre d'Avogadro.

Dans leurs articles, ces auteurs ont également défini pour les cations $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$, l'effet de l'augmentation de la chaîne alkyle par la relation suivante :

$$V_{\text{C}_{2n}\text{C}_1\text{IM}^+}^* = V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^* + n \times a^* \quad (2.22)$$

où, a^* correspond à la contribution au volume molaire de deux groupements CH_2 sur le méthylimidazolium ($\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+$). Le nombre n est la taille de la chaîne alkyle désirée. Par exemple, si on veut connaître le volume effectif du cation $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$, il suffit d'ajouter $2 \times a^*$ au volume effectif du méthylimidazolium. A 298,15 K, $a^* = 34,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [125, 126].

Une étude sur différents anions et cations de type $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$, a permis à ces auteurs de déterminer un ensemble de valeurs que nous avons reportées dans le Tableau 2.16.

TAB. 2.16 – Volumes molaires occupés par différents cations ($V_c^*/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) et anions ($V_a^*/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) dans les liquides ioniques à 298,15 K et 0,1 MPa calculés par le groupe de Rebelo [125].

$V_a^*/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$							
Cl^-	Br^-	NO_3^-	CH_3CO_2^-	BF_4^-	PF_6^-	Ntf_2^-	
25,9	27,8	39,1	53,0	53,4	73,7	158,7	
$V_c^*/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$							
$\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_6\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_{10}\text{C}_1\text{IM}^+$	$\text{C}_{12}\text{C}_1\text{IM}^+$	$(\text{C}_6)_3(\text{C}_{14})\text{P}^+$
64,82	99,20	133,58	167,96	202,34	236,72	271,10	556,60

A partir de ces données, nous avons calculé les volumes molaires à 298,15 K et à pression atmosphérique pour les liquides ioniques étudiés. Ces volumes molaires ont été comparés avec ceux obtenus à partir de nos mesures expérimentales. Les volumes molaires occupés par les ions $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}^+$, N_{4111}^+ et C_2SO_4^- ont été calculés à partir de l'équation 2.22 pour ainsi compléter la liste déjà établie par Rebelo *et al.* [125]. L'ensemble de cette étude est représentée dans le Tableau 2.17.

TAB. 2.17 – Comparaisons entre les volumes molaires ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) obtenus lors de cette étude ($V_m^{\text{exp.}}$) et ceux calculés à partir des travaux de Rebelo *et al.* [125] dans les liquides ioniques à 298,15 K et 0,1 MPa. Les volumes molaires effectifs, écrits en "gras et italique" ont été calculés durant cette étude.

IL	V_c^* $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	V_a^* $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_m^{[125]}$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_m^{\text{exp.}}$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	δ %
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$	133,58	73,7	207,28	208,1	0,4
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$	133,58	53,4	186,98	188,2	0,6
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	133,58	158,7	292,28	291,7	-0,2
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	99,20	158,7	257,9	257,8	0,0
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	<i>126,0</i>	158,7	-	284,7	-
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$	99,20	<i>91,5</i>	-	190,7	-
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$	<i>144,3</i>	158,7	-	303,0	-

D'après le Tableau 2.17, nous pouvons remarquer que la méthode de calcul proposé par Rebelo *et al.* [125, 126] reproduit bien nos données de volume molaire et donc également de masse volumique des liquides ioniques à 298,15 K et à pression atmosphérique. Ainsi,

en complétant cette liste, nous pouvons donc estimer différents volumes molaires pour un éventail de substances plus large. De plus, en divisant la masse molaire du composé par son volume molaire calculé on obtient la masse volumique avec une précision acceptable de l'ordre de $3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ si on moyenne les écarts absolus obtenus. Comme exemple, nous pouvons estimer le volume molaire du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ qui serait proche de $225,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ce qui équivaut à une masse volumique de $1,175 \text{ g cm}^{-3}$ à $298,15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique (masse molaire : $M = 264,35 \text{ g mol}^{-1}$).

Ainsi, en se basant sur ce calcul et sur les résultats expérimentaux obtenus avec les liquides ioniques formés du cation $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$, nous pouvons conclure qu'à $298,15 \text{ K}$ et à pression atmosphérique :

$$\rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- > \rho[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-,$$

$$V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- > V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- > V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- > V_m[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-.$$

2.1.5.2 Prévision du volume molaire en fonction de la température

L'originalité de ce travail a été d'étendre les observations faites par le groupe de Rebelo en fonction de la température. Nous avons effectué ces calculs sur une gamme de température comprise entre 273 et 373 K . Dans le cas des liquides ioniques constitués du cation imidazolium, nous pouvons donc écrire :

$$V_m = \left(V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^* + n \times a^* \right) + V_a^* \quad (2.23)$$

C'est à partir de cette dernière équation que nous avons débuté ce travail, en corrélant le facteur a en fonction de la température en prenant comme point d'ancrage les valeurs de Rebelo *et al.* à $298,15 \text{ K}$ fournies dans le Tableau 2.17. Pour rester fidèle aux travaux du groupe de Rebelo, nous avons conservé leurs idées de base. Ainsi, nous considérerons que le mélange (anion - cation) est idéal et ceci quelque soit la température et la pression (ce qui était la première hypothèse). De plus, nous avons calculé tous les paramètres des équations empiriques pour une évolution de la longueur de la chaîne alkyle du cation par ajout de deux groupements (CH_2). Une simple division par deux des paramètres fournit l'évolution d'un seul groupement. Nous avons alors défini les volumes molaires en fonction de ($T^* = T - 298,15 \text{ /K}$) et nous avons opéré de la façon suivante :

$$V_m(T^*)[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- = \left(V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^*(T^*) + 2 \times a^*(T^*) \right) + V_{[\text{Ntf}_2]^-}^*(T^*) \quad (2.24)$$

$$V_m(T^*)[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- = \left(V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^*(T^*) + 1 \times a^*(T^*) \right) + V_{[\text{Ntf}_2]^-}^*(T^*) \quad (2.25)$$

En soustrayant ces deux dernières équations, nous obtenons $a^*(T^*)$ qui correspond à l'évolution avec la température du volume molaire occupé par deux groupements CH_2 sur le méthylimidazolium ($\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+$).

$$a^*(T^*) = V_m(T^*) [\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^- - V_m(T^*) [\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^- \quad (2.26)$$

Le paramètre $a^*(T^*)$ est alors obtenu pour chaque température. Il est ensuite corrélé par une simple régression linéaire (ou quadratique) en fonction de la température.

$$a^*(T^*) = a^* + 0,020 \times (T^*) \quad (2.27)$$

En gardant à l'esprit que ces prévisions sont basées sur un modèle idéal, nous avons émis une dernière hypothèse (quatrième), celle que le volume effectif de l'anion Ntf_2^- et celui du cation $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$ augmentaient en suivant la même proportionnalité avec la température. Les variations du volume molaire du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$ avec la température vont donc nous permettre d'estimer celles du volume effectif de l'anion en fonction de la température. Le paramètre $V_{[\text{Ntf}_2]^-}^*(T^*)$ est alors obtenu pour chaque température, et est décrit par la relation suivante :

$$V_{[\text{Ntf}_2]^-}^*(T^*) = V_{[\text{Ntf}_2]^-}^* + 0,108 \times (T^*) \quad (2.28)$$

La connaissance du facteur a^* et du volume molaire occupé par l'anion Ntf_2^- en fonction de la température, nous permet de calculer le volume molaire occupé par le cation C_1IM^+ : $V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^*$ en fonction de la température pour ainsi générer une équation en fonction de la température pour l'ensemble des volumes molaires occupés par les cations imidazoliums.

$$V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^*(T^*) = V_m(T^*) [\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^- - 2 \times a^*(T^*) - V_{[\text{Ntf}_2]^-}^*(T^*) \quad (2.29)$$

A partir de cette équation, nous avons obtenu la relation suivante :

$$V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^*(T^*) = V_{\text{C}_0\text{C}_1\text{IM}^+}^* + 0,044 \times (T^*) \quad (2.30)$$

Désormais à partir des équations 2.27, 2.28 et 2.30, nous pouvons calculer en fonction de la température les volumes molaires des liquides ioniques formés de l'anion Ntf_2^- et des cation $\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$. Pour confirmer l'hypothèse émise et vérifier la véracité des expressions formulées en fonction de la température, nous avons confronté les valeurs ainsi calculées avec celles de la littérature dans le Tableau 2.18. A partir de ce tableau, nous voyons clairement qu'il est possible d'estimer le volume molaire (et donc la masse volumique) des liquides ioniques à partir de cette méthode de calcul. En effet, nous avons par exemple obtenu une déviation maximale avec la littérature de 0,19% avec le $[\text{C}_6\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$. De plus, la moyenne des

écarts absolus (AAD) est inférieure à l'exactitude prononcée pour l'ensemble des résultats des masses volumiques de la littérature que nous avons estimée à $\pm 0,3\%$. Le fait d'avoir obtenu des déviations systématiquement positives montre qu'il est possible d'améliorer les paramètres utilisés. L'optimisation de ces paramètres doit s'effectuer non pas avec l'ensemble de nos mesures mais avec l'ensemble des valeurs disponibles dans la littérature. Cependant, aux vues des variations entre les valeurs rencontrées dans la littérature, nous n'avons pas jugé utile de réaliser cette optimisation.

TAB. 2.18 – Comparaison des volumes molaires calculées $V_m^{cal.}$ par rapport aux volumes reportés dans la littérature $V_m^{lit.}$ en fonction de la température.

$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$							
T / K	$V_m^{cal.}$	$V_m^{lit.}$	$\delta / \%$	T / K	$V_m^{cal.}$	$V_m^{lit.}$	$\delta / \%$
	[C ₆ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻ [114]				[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻ [110]		
298,15	327,02	326,40	+ 0,19	293,15	257,2	256,7	+ 0,17
303,15	328,08	327,49	+ 0,18	303,15	258,9	258,4	+ 0,17
313,15	330,20	329,72	+ 0,15	313,15	260,6	260,2	+ 0,16
323,15	332,32	331,91	+ 0,12	333,15	264,0	263,7	+ 0,14
333,15	334,44	334,34	+ 0,03	353,15	267,5	267,2	+ 0,11
						AAD /%	0,15

Pour calculer l'ensemble des équations qui décrivent les volumes molaires effectifs des anions en fonction de la température, il suffit de soustraire aux volumes molaires mesurés les volumes molaires occupés par les cations en fonction de la température. Ainsi, nous avons obtenu un ensemble de paramètres récapitulés dans l'équation 2.31 et le Tableau 2.19.

$$V_{C_{2n}C_1IM^+}^*(T^*) = (64,82^{(1)} + 0,044 \times T^*) + n \times (34,5^{(1)} + 0,020 \times T^*) \quad (2.31)$$

où (1) correspond à notre point d'ancrage fourni par les travaux de Rebelo *et al.* [125, 126]

TAB. 2.19 – Volumes molaires occupés par les différents anions étudiés en fonction de la température. (1) correspond à notre point d’ancrage fourni par les travaux de Rebelo et al. [125, 126], (2) correspond au point d’ancrage calculé par nos mesures et $b / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est le paramètre de corrélation décrivant l’évolution du volume molaire occupé par l’anion en fonction de la température.

$V_a^*(T^*) = V_a^{*(1)} + b \times T^*$		
Anions	$V_a^* / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ntf_2^-	158,70 ⁽¹⁾	0,108
BF_4^-	53,40 ⁽¹⁾	0,032
PF_6^-	73,70 ⁽¹⁾	0,045
C_2SO_4^-	91,35 ⁽²⁾	0,032

L’exactitude de la méthode empirique de prévision des volumes molaires en fonction de la température a été calculée par comparaison des masses volumiques calculées par cette méthode de prévision avec la littérature. Nous avons calculé les déviations absolues par cette méthode prévisionnelle avec un ensemble de 25 liquides ioniques à base du cation C_x -méthylimidazolium pour x compris entre 1 et 10. La déviation la plus importante ($\delta_{max} = 1,4\%$) a été obtenue avec le $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ à 363 K mesuré par Seddon *et al.* [99]. La moyenne des écarts absolus a été réalisée en fonction du liquide ionique et de la température et peut traduire notre exactitude. Cette déviation est de 0,3% et est calculée sur près de 250 valeurs. A titre d’exemple, nous avons reporté, en fin de section, dans le Tableau 2.20, les déviations absolues obtenues en fonction de la température avec la littérature pour l’anion BF_4^- . Nous pouvons donc en conclure qu’il est possible de calculer par cette méthode les volumes molaires (et donc les masses volumiques) des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique. L’originalité de ce travail et la qualité de cette méthode de prévision sont observées dans le fait qu’il nous est possible de calculer des volumes molaires pour des liquides ioniques constitués d’une chaîne alkyle plus longue que celles étudiées durant ces travaux de thèse.

Désormais, il est possible de générer tout type d’anion ou de cation par simple soustraction pour ainsi étendre ces calculs pour un ensemble plus conséquent de liquides ioniques. Avec l’ensemble des paramètres calculés, nous pouvons ainsi estimer les volumes molaires pour près d’une cinquantaine de liquides ioniques en fonction de la température comprise entre les points de fusion de chacun des liquides ioniques et 373 K. Le seul problème rencontré avec ce modèle est qu’il ne décrit pas bien les variations des propriétés mécaniques. En effet, le coefficient α_p calculé par cette méthode décroît avec la température. C’est pourquoi, nous avons ensuite décidé de corréliser les volumes effectifs des ions jusqu’à 423 K avec une fonction quadratique. Cette représentation donne une image plus réaliste des coefficients α_p des liquides ioniques. Enfin, il est possible d’ajuster cette méthode pour ainsi calculer les

volumes molaires effectifs en fonction de la température et de la pression en se basant sur une équation de Tait pour chacun des constituants (i.e. le $V_{C_0C_1IM^+}^* f(T, p)$, le coefficient $a^* f(T, p)$ et le $V_a^* f(T, p)$). Cependant, nous n'avons pas jugé utile de présenter ce travail car cette étude est en cours de réalisation. Les premiers résultats renforcent l'idée qu'il est possible de prévoir les volumes molaires par ce simple modèle de prévision basé sur l'hypothèse que les liquides ioniques sont considérés comme un mélange idéal d'un anion et d'un cation et ceci en fonction de la température et de la pression.

TAB. 2.20 – Déviations absolues obtenues entre les volumes molaires calculés ($V_m^{cal} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) avec la littérature [99] de liquides ioniques constitué de l'anion BF_4^- et d'un cation $C_xC_1IM^+$.

T / K	$C_4C_1IM^+$		$C_6C_1IM^+$		$C_8C_1IM^+$		$C_{10}C_1IM^+$	
	$V_m^{cal.}$	$\delta / \%$	$V_m^{cal.}$	$\delta / \%$	$V_m^{cal.}$	$\delta / \%$	$V_m^{cal.}$	$\delta / \%$
293,15	186,6	+ 0,27	221,0	- 0,31	255,4	- 0,44	289,8	- 0,19
303,15	187,8	+ 0,15	222,4	- 0,27	257,0	- 0,20	291,6	- 0,30
313,15	189,0	+ 0,12	223,8	- 0,24	258,6	- 0,19	293,4	- 0,27
323,15	190,1	+ 0,03	225,1	- 0,32	260,1	- 0,19	295,1	- 0,21
333,15	191,3	+ 0,08	226,5	- 0,26	261,7	- 0,17	296,9	- 0,11
343,15	192,4	- 0,03	227,8	- 0,04	263,2	- 0,11	298,6	- 0,07
353,15	193,6	- 0,01	229,2	- 0,09	264,8	- 0,02	300,4	- 0,03
363,15	194,8	+ 0,02	230,6	- 0,10	266,4	+ 0,18	302,2	- 0,05

2.2 Etude viscosimétrique des liquides ioniques

L'utilisation efficace des liquides ioniques comme fluides technologiques nécessite la connaissance de leur viscosité dans une gamme de températures et de pressions étendue. Il est reconnu que la viscosité chute brutalement avec la température, ce qui peut être bénéfique pour des applications où une augmentation du transfert de matière est sollicitée. Notre objectif est de mettre en évidence et éventuellement d'expliquer, grâce à la rhéologie, ce comportement en particulier au-dessus de 323 K. Pour cela, il est nécessaire tout d'abord de définir certains concepts nécessaires à la compréhension de la rhéologie. Dans un second temps, un rappel bref présente les principales techniques utilisées dans la littérature pour les mesures de la viscosité des liquides ioniques. Enfin, nous présenterons et discuterons les résultats expérimentaux obtenus pour cette étude. Comme pour les mesures volumétriques l'ensemble des points expérimentaux a été placé en annexes (B.1 et B.2).

2.2.1 Définitions

2.2.1.1 Propriétés rhéologiques des fluides

La rhéologie est en général définie comme la science des déformations et des écoulements de la matière. Plus précisément, elle décrit les propriétés mécaniques sous diverses conditions de déformations [131, 132]. Un matériau soumis à une sollicitation mécanique, la contrainte (σ , exprimée en Pa), répond par une déformation (γ). Cette déformation s'exprime soit en variation relative de longueur (extension-contraction) soit en variation d'angle (distension) selon l'action mécanique exercée. La rhéologie a pour but de déterminer la relation entre σ et γ .

On peut admettre que le comportement général d'un matériau est intermédiaire entre deux cas limites : un matériau parfaitement élastique ou parfaitement visqueux. L'élasticité est la propriété physique qui relie la contrainte et la déformation. Un matériau élastique tend à reprendre sa forme et ses dimensions après cessation des contraintes ayant provoquées la déformation. On définit un comportement élastique parfait par une relation linéaire entre contrainte et déformation exprimée par la loi de Hooke :

$$\sigma = G \gamma = \frac{\gamma}{J} \quad (2.32)$$

où G est le module élastique qui est exprimé en Pa et J la complaisance élastique (exprimée en Pa^{-1}). L'analogie mécanique de ce comportement est le ressort.

Par opposition au comportement élastique parfait, un matériau est dit purement visqueux si les déformations provoquées par des contraintes mécaniques sont irrécupérables. L'analogie mécanique de ce comportement est l'amortisseur. La viscosité dynamique (μ , exprimée en mPa s ou en cP (avec 1 mPa s = 1 cP)) est la propriété physique qui relie contrainte et vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$, c'est à dire la dérivée de la déformation par rapport au temps), qui est définie par la relation suivante :

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (2.33)$$

On définit également la viscosité cinématique (ν , exprimée en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) qui correspond au rapport de la viscosité dynamique sur la masse volumique.

Cependant, certains fluides récupèrent une partie de ses déformations après suppression des contraintes, et la contrainte associée à une déformation diminue dans le temps. Dans ce cas on parle comportement viscoélastique. Ce comportement peut être décrit conceptuellement comme résultant de l'association de ressorts et d'amortisseurs. Toutes les associations de ressorts et d'amortisseurs, aussi complexes soient-elles, correspondent à un comportement viscoélastique linéaire.

2.2.1.2 Notion de fluide Newtonien ou non Newtonien

Il est possible de caractériser les différents types de fluides en représentant l'évolution de la contrainte (σ) en fonction de la vitesse de déformation ($\dot{\gamma}$) comme le montre la Figure 2.24.

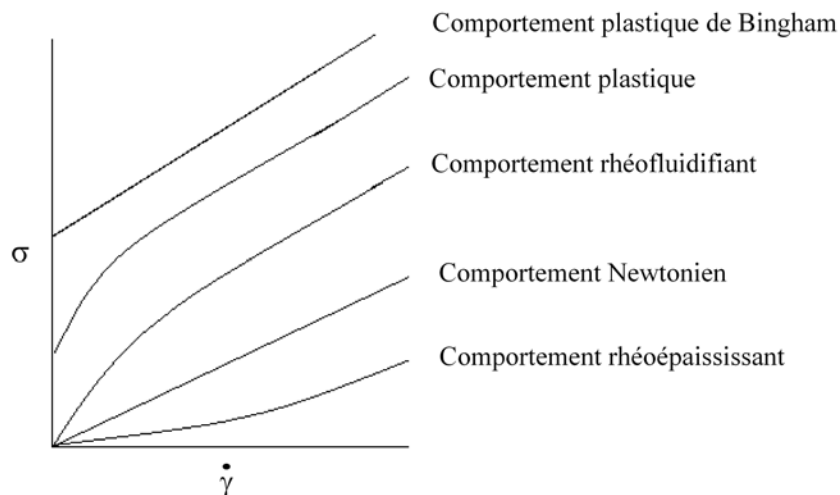


FIG. 2.24 – Evolution caractéristique de $\sigma = f(\dot{\gamma})$ pour différents types de fluides.

Un fluide est dit Newtonien si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée. Dès lors, la viscosité dynamique (μ) est notée (η). La loi de Newton s'énonce :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \text{constante} \quad (2.34)$$

La fonction $\sigma = f(\dot{\gamma})$ d'un tel fluide est donc une droite passant par l'origine, de pente égale à η . Tous les fluides homogènes pour lesquels la dissipation d'énergie est due aux collisions d'espèces moléculaires relativement petites ont un comportement Newtonien (gaz, liquides usuels et solutions de molécules de faible poids moléculaire).

Lorsque le comportement n'est pas Newtonien, on définit par analogie une viscosité apparente η_{app} comme étant le rapport entre la contrainte et la vitesse de déformation. Cette viscosité apparente dépend alors de la contrainte, de la vitesse de déformation, de la température et de la pression faisant appel à l'utilisation de modèles rhéologiques plus complexes pour décrire leur comportement en écoulement.

Le comportement s'apparentant le plus à celui d'un fluide newtonien est le comportement plastique de Bingham, à la seule différence que pour une vitesse de déformation nulle : $\dot{\gamma} = 0$, σ est différent de zéro. C'est le cas par exemple des peintures qui ne coulent pas ou du "ketchup". Cependant, contrairement à ces cas particuliers, la plupart des comportements plastiques ne présentent pas de linéarité entre la contrainte et la vitesse de déformation. C'est le cas des pâtes dentifrice ou du rouge à lèvres.

Pour de nombreux fluides, la contrainte est nulle en l'absence de vitesse de déformation. Dans ce cas, outre le comportement Newtonien, trois types de situations sont envisageables suivant le comportement du fluide envers la vitesse de déformation, on parle alors de fluides :

- rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques) : si à partir d'une certaine vitesse de déformation leur viscosité diminue. C'est le cas du sang, des polymères liquides à longue chaîne, des jus de fruits,
- rhéoépaississants (ou dilatants) : si à partir d'une certaine vitesse de déformation leur viscosité augmente. C'est le cas par exemple des suspensions de pénicilline ou de certaines solutions tensioactives.

La dernière classe de comportement s'apparente aux fluides thixotropes. Ce comportement est caractérisé si la viscosité du fluide, à vitesse de déformation constante, diminue au cours du temps de manière réversible. La méthodologie utilisée pour déterminer le caractère thixotrope de fluides consiste le plus souvent en l'application d'un cycle de cisaillements croissants - constants - décroissants. Le cisaillement induit une déstructuration qui conduit à l'obtention de courbes montée - descente en cisaillement qui sont asymétriques (présence d'une surface d'hystérèse) dans le cas particulier de fluides thixotropes.

2.2.2 Techniques expérimentales

Dans cette section, nous ne présentons que les appareils utilisés dans la littérature pour la mesure de la viscosité des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique. Avant de présenter succinctement ces appareils, il est nécessaire de faire la différence entre un rhéomètre et un viscosimètre. Par définition un rhéomètre permet d'obtenir expérimentalement les courbes de contrainte - vitesse de déformation. Pour cela, on impose soit la contrainte, soit la vitesse, et on mesure la vitesse ou la contrainte correspondante. Les viscosimètres ont été conçus pour déterminer la viscosité de fluide Newtonien. Lors d'une mesure de la viscosité avec un viscosimètre, on impose obligatoirement la vitesse de déformation et on mesure la viscosité.

Trois catégories d'appareillages sont très souvent utilisés pour la mesure de la viscosité des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique. Elles regroupent les viscosimètres capillaires [133], les viscosimètres à corps chutant [134] et les rhéomètres à corps tournant [99].

Les viscosimètres capillaires sont parmi les instruments les plus répandus et utilisés pour la détermination de la viscosité de fluide Newtonien à l'état liquide. Il est aisé d'en construire et ils sont simples d'utilisation. Le principe des viscosimètres capillaire repose sur la relation dite de Hagen-Poiseuille :

$$\eta = \frac{\Delta p \pi r^4}{8 Q L} \quad (2.35)$$

où η représente la viscosité, r le rayon interne du capillaire, Δp la différence de pression (pression motrice) entre les deux extrémités du capillaire, Q le débit volumique de l'écoulement du fluide et L la longueur du capillaire. La longueur et le rayon du capillaire sont déterminés de manière indépendante, et sont corrigés en fonction des conditions thermodynamique. La mesure de la viscosité repose donc sur les déterminations de la différence de pression Δp et le débit du fluide Q . Si le viscosimètre capillaire est en position verticale et ouvert à l'atmosphère en haut et en bas, la pression motrice est en fait la pesanteur, c'est le cas des viscosimètres de type Ostwald, Ubbelohde. Pour déterminer la viscosité d'un liquide à l'aide de ce type d'appareillage, il est nécessaire que le liquide soit Newtonien et que sa masse volumique soit constante lors de la mesure ce qui nécessite donc un contrôle rigoureux de la température. Ces contraintes font que ces viscosimètres sont actuellement de moins en moins utilisés pour la détermination de la viscosité des liquides ioniques.

Les viscosimètres à corps chutant dont le principe réside dans la chute d'un corps (généralement un cylindre ou une sphère) dont on connaît parfaitement sa masse volumique (ρ_s) dans un liquide dont on souhaite connaître la viscosité. La détermination de la viscosité du fluide est basée sur la mesure du temps de chute du corps étalon entre deux ou plusieurs

repères. Pour des mesures à des températures et des pressions proches des conditions ambiantes, ce type d'appareillage est le plus souvent réalisé en verre (Viscosimètre de Höppler). Les viscosimètres à corps chutant sont très fréquemment utilisés pour la détermination de la viscosité des liquides ioniques [108, 134, 135] mais leurs utilisations nécessitent que le liquide ionique ait un caractère Newtonien.

Dans un rhéomètre à corps tournant, le fluide d'étude, contenu entre deux surfaces, est continuellement soumis à une contrainte de cisaillement, créée par la rotation de l'une ou l'autre des surfaces. Dans certains cas, ce sont même les deux surfaces qui tournent (en sens opposé). Ces techniques présentent l'avantage de pouvoir imposer, sur un temps déterminé, une contrainte de cisaillement d'intensité connue, ce qui permet d'étudier le mode transitoire et celui à l'équilibre. De nombreux modèles de rhéomètres sont déclinés dans cette catégorie, de nombreuses géométries différentes (Couette, cône plan, ...) sont adaptables suivant la nature du fluide étudié. Ces appareils donnent une image plus fidèle du comportement rhéologique des matériaux, sous la forme de courbes d'écoulement ou de courbes de viscosité, en fonction du gradient de vitesse. Le pilotage peut alors se faire soit en vitesse ou en couple. Le contrôle en vitesse est particulièrement bien adapté pour évaluer la viscosité sous les contraintes et déformations élevées. Celui en couple sera par contre privilégié pour la mesure du seuil d'écoulement. Les rhéomètres sont donc de plus en plus utilisés pour déterminer à la fois les propriétés rhéologiques des liquides ioniques et leurs viscosités.

Durant les travaux de thèse, nous avons utilisé un rhéomètre à corps tournant avec une géométrie de type couette.

2.2.3 Description du dispositif expérimental et méthodologies

2.2.3.1 Description du dispositif expérimental

Le rhéomètre (Rheometrics Scientific, SR200) utilisé pour cette étude permet de travailler sur une large gamme de température comprise entre 273 et 423 K à pression atmosphérique et dans une large gamme de viscosité comprise entre 1 et 30000 mPa s selon la géométrie employée (Couette, cône-plan, ...). Pour cette étude, nous avons utilisé une géométrie en couette qui est plus adaptée pour les fluides liquides ayant des viscosités comprises entre 1 et 1000 mPa s. Une Couette est constituée de deux parties, représentée sur la Figure 2.25, une partie haute que l'on appelle "le bob" (longueur 44,25 mm et diamètre 29,44 mm) et une partie basse appelée "la cup" (diamètre 31,88 mm). Le principal inconvénient de cette géométrie est basé sur le volume relativement élevé (proche de 13 ml) de liquide nécessaire pour réaliser son étude rhéologique.

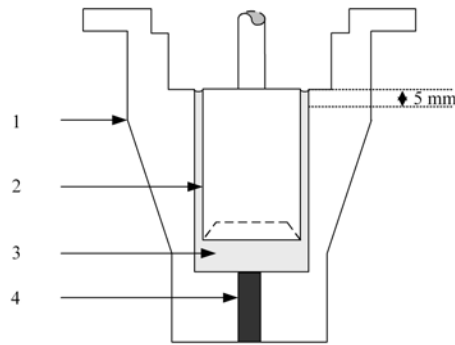


FIG. 2.25 – Représentation de la géométrie Couette utilisée. 1 : Partie haute de la Couette (Bob); 2 : Partie basse de la Couette (Cup); 3 : échantillon à analyser; 4 : sonde de température.

Le rhéomètre utilisé est représenté schématiquement dans la Figure 2.26. Ce rhéomètre permet d'effectuer des mesures sur une large gamme de contrainte (jusqu'à 500 Pa) et de vitesse de déformation (jusqu'à 1300 s^{-1}).

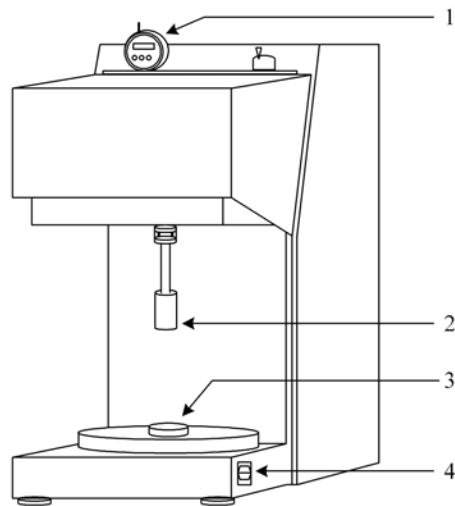


FIG. 2.26 – Représentation du rhéomètre SR200. 1 : Indicateur numérique de position de la géométrie; 2 : Partie haute d'une Couette (Bob); 3 : Partie basse d'une Couette (Cup); 4 : Commutateur automatique du rhéomètre pour l'étalonnage (position haute) et pour les mesures (position basse).

Il fonctionne à l'aide d'un entraînement sur coussin d'air (l'air est tout d'abord séché et purifié à l'aide de cartouches de silica gel et de charbon actif). L'appareil est alimenté en air comprimé avec une pression de 0,45 MPa et un débit de $14,5 \text{ l min}^{-1}$. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à circulation Julabo HP-26 qui permet de réguler la température sur une plage entre 293 et 473 K avec une précision de 0,01 K. La température est mesurée dans le rhéomètre au niveau de la partie basse à l'aide d'une sonde à résistance de platine à deux fils de 100Ω (Pt100) (étalonné au LTSP en suivant le même protocole que celui décrit dans la Section 2.1.2, précision $\pm 0,02 \text{ K}$, exactitude $\pm 0,05 \text{ K}$). Le

rhéomètre est en communication avec un PC par son interface de calcul. C'est à partir du logiciel Rhios (Rhéométrics Scientific) que le lien numérique entre le PC et le rhéomètre est créé. Toutes les mesures sont donc ainsi pilotées à partir de l'ordinateur.

2.2.3.2 Méthodologie expérimentale

Le rhéomètre est étalonné, en suivant le protocole imposé par le constructeur, afin de définir des couples (masse-tension) et (tension-rotation) appliqués par le rhéomètre suivant deux types de calibrations. La première permet de calibrer le couple (masse-tension) correspondant à la force que doit déployer le rhéomètre pour effectuer sur une masse de calibration (fixée à la place du Bob) une rotation de $\frac{\pi}{2}$. La seconde calibration est effectuée avec un fluide étalon (Brookfield, 95 mPa s à 298 K) pour définir le couple (tension-rotation).

Après une analyse statistique de l'ensemble de nos mesures, la précision sur la viscosité des fluides est estimée à $\pm 0,2\%$. L'exactitude a été déterminée, suite aux mesures réalisées avec l'eau et un standard de viscosité différent de celui utilisé lors de l'étalonnage (Brookfield, 100 mPa s à 298 K), à $\pm 1\%$.

Pour empêcher toute contamination des liquides ioniques par l'eau présente dans l'humidité de l'air, un système de boîte à gants a été construit autour du rhéomètre pour pouvoir travailler en atmosphère contrôlée. L'atmosphère de cette boîte est constituée de l'air comprimé purifié, qui est utilisé pour le fonctionnement du rhéomètre. De plus, nous y avons placé deux cristallisoirs de silica gel pour limiter encore la présence d'humidité lors de nos mesures.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les viscosités des liquides ioniques secs, à pression atmosphérique, en fonction de la température entre 293 à 393 K. Pour chacun des liquides ioniques étudiés, trois remplissages totalement indépendants ont été réalisés et vérifiés en montée et descente de température. L'ensemble de ces résultats expérimentaux est fourni dans l'Annexe B.1. Dans un deuxième temps, nous avons mesuré les viscosités des liquides ioniques hydrophobes saturés par l'eau à 293 K ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$) en fonction de la température entre 293 à 343 K à pression atmosphérique. Comme pour les liquides ioniques secs, les viscosités des liquides ioniques saturés par l'eau ont été mesurées et vérifiées en montée et en descente de température. Les valeurs expérimentales obtenues pour cette étude sont fournies dans l'Annexe B.2.

2.2.4 Etude rhéologique de liquides ioniques secs en fonction de la température

2.2.4.1 Caractère Newtonien des liquides ioniques

Le caractère Newtonien ou non Newtonien des fluides peut être très facilement détecté par la mesure préliminaire de la viscosité en fonction de la contrainte σ imposée ou de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. A titre d'exemple représentatif de l'ensemble des liquides ioniques étudiés, nous avons reporté dans la Figure 2.27, le rhéogramme $\eta = f(\dot{\gamma})$ pour le $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ à 293 K sur une gamme de vitesse de déformation allant jusqu'à 500 s^{-1} .

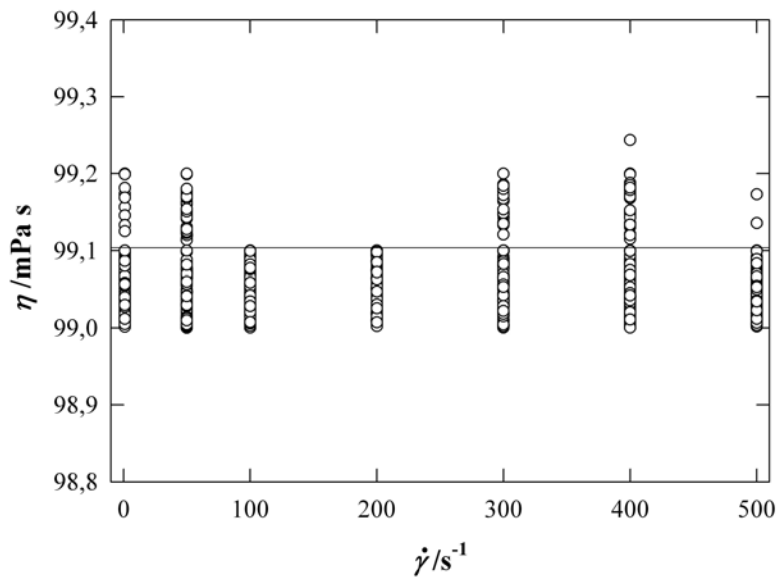


FIG. 2.27 – Mise en évidence du caractère Newtonien des liquides ioniques utilisés, exemple avec le $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$ à 293 K.

Pour l'ensemble des liquides ioniques étudiés, les viscosités restent constantes quelle que soit la contrainte imposée, il en résulte donc que les liquides ioniques sont des fluides Newtoniens. Ce résultat est en accord avec les travaux de Huddleston *et al.* [136] et de Seddon *et al.* [99] qui ont observé ce même comportement pour un ensemble de liquides ioniques constitués de l'anion BF_4^- et des cations imidazoliums comprenant une chaîne alkyle entre quatre et huit atomes de carbone tandis que les liquides ioniques constitués d'une plus longue chaîne alkyle (typiquement douze atomes de carbones) présentent un caractère thixotrope.

2.2.4.2 Viscosités des liquides ioniques secs (IL_{sec}) en fonction de la température

Les résultats de cette étude sont regroupés dans l'Annexe B.1 et représentés dans la Figure 2.28, démontrent que la viscosité des liquides ioniques diminue dramatiquement avec la température.

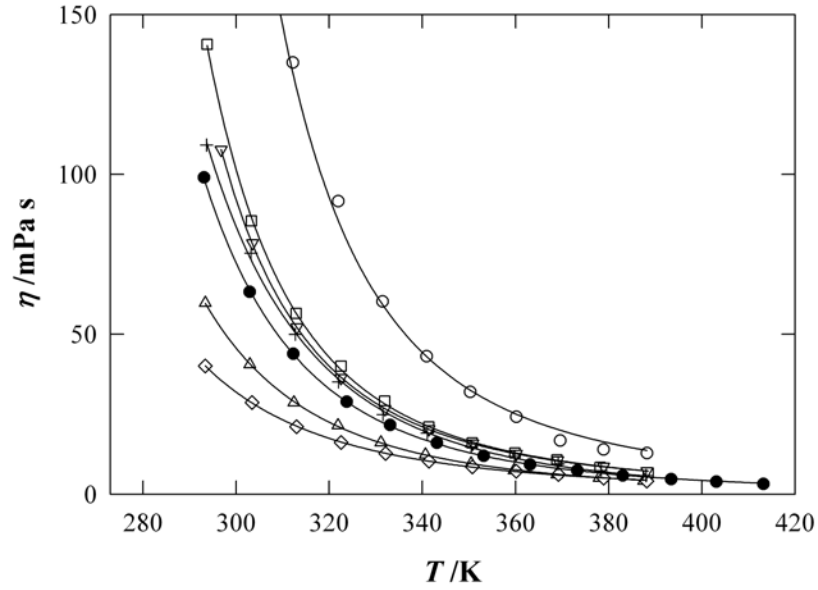


FIG. 2.28 – Viscosité des IL_{sec} en fonction de la température. + : $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$; ∇ : $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$; \circ : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; \square : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; \bullet : $[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$; \triangle : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; \diamond : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$. Les lignes correspondent aux corrélations présentées dans le Tableau 2.21.

Afin de mieux utiliser ces données, il est nécessaire de les corrélérer avec la température. Une étude des différentes équations disponibles pour corrélérer la viscosité des fluides à pression atmosphérique nous a montré que l'équation empirique de Vogel-Fülcher-Tammann (VFT) corrélait le mieux nos données. C'est pourquoi, nous avons choisi de présenter dans cette section uniquement cette équation de corrélation qui est définie par la relation suivante :

$$\eta = AT^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{k}{T - T_0}\right) \quad (2.36)$$

où T_0 (/K) représente la température de transition vitreuse et k et A sont deux paramètres ajustables.

C'est à partir de ces paramètres des équations VFT fournis dans le Tableau 2.21 que nous avons calculé pour illustration, dans le Tableau 2.22, les viscosités des IL_{sec} à 293 et 393 K.

TAB. 2.21 – Paramètres des équations VFT obtenus pour l'étude de la viscosité des IL_{sec} en fonction de la température comprise entre 293 et 393 K.

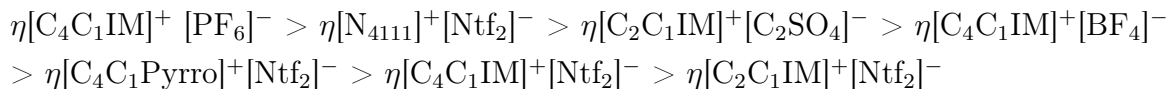
IL_{sec}	k	$10^3 A$	T_0	AAD
	/K	/mPa s K $^{-\frac{1}{2}}$	/K	/%
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	1320	2,43	149	3,5
$[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	1970	0,41	89,6	1,9
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	2240	0,21	62,7	1,4
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	1620	1,11	81,8	2,1
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	1340	1,75	135	1,8
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	945	5,68	162	0,7
$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	2070	0,30	82,8	0,9

TAB. 2.22 – Viscosités calculées des IL_{sec} ($\eta^{cal.} IL_{sec} /mPa s$) en fonction de la température à partir des paramètres de l'équation VFT du Tableau 2.21.

$\eta^{cal.} IL_{sec} /mPa s$				
T /K	$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	$[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$	$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$
293,15	383,7	121,1	59,9	40,5
393,15	10,6	5,4	3,7	4,0
T /K	$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	$[C_4C_1Pyrro]^+[Ntf_2]^-$	
293,15	143,3	131,0	97,4	
393,15	6,2	6,7	4,7	

Le Tableau 2.22 montre que les viscosités des sels sont comprises entre 40 et 384 mPa s à 293 K et entre 3 et 11 mPa s à 393 K. Une augmentation de 125 K a donc pour conséquence de diminuer brutalement les viscosités des IL_{sec} . Pour illustrer cette observation, il est remarquable que sur la gamme de température étudiée, la viscosité du $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ diminue d'un facteur 37. Les viscosités des liquides ioniques sont comparables à celles des huiles, c'est-à-dire deux ou trois ordres de grandeur plus importantes que celles des solvants organiques traditionnels.

Cependant, nous remarquons que la viscosité dépend fortement du type d'ions constituant le liquide ionique et plus particulièrement de l'anion à *contrario de la masse volumique* car :



En suivant l'évolution de la viscosité avec la structure des cations et des anions, nous remarquons globalement que les tendances sont opposées à celles observées pour la densité. Il s'avère que l'anion Ntf_2^- abaisse la viscosité du liquide ionique en comparaison avec les autres anions étudiés. L'utilisation de l'anion PF_6^- confère aux liquides ioniques une augmentation exceptionnellement forte de leurs viscosités. De plus, nous pouvons conclure que l'anion C_2SO_4^- , comparé à l'anion BF_4^- , augmente la viscosité des liquides ioniques ce qui est en accord avec les observations faites par Crosthwaite *et al.* [137] avec les cations pyridiniums.

Les résultats pour les liquides ioniques contenant l'anion Ntf_2^- nous montrent que le liquide ionique constitué du cation N_{4111}^+ possède une viscosité plus élevée que celui constitué du cation $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}^+$ qui lui même est plus visqueux que les deux imidazoliums étudiés. Ce résultat est en accord avec la littérature [137, 134, 133, 111]. L'observation la plus importante est que la viscosité des liquides ioniques augmente avec la longueur de la chaîne alkyle présente sur le cation alkyl-méthylimidazolium ($\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$). Pour compléter cette observation, nous avons effectué une recherche bibliographique portant sur l'évolution de la viscosité des liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- et d'un cation $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$ en fonction de la longueur de la chaîne alkyle à 298 K (cf. Figure 2.29).

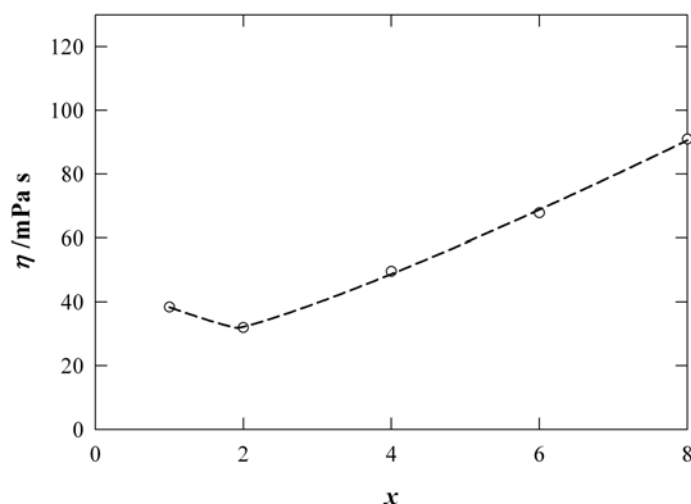


FIG. 2.29 – Influence de la longueur de la chaîne alkyle (x) sur la viscosité à 298 K de liquide ionique composé de l'anion Ntf_2^- et des cations : \circ $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$ [111, 113].

A partir de cette figure, il est intéressant d'observer que la viscosité des liquides ioniques constitués du cation $\text{C}_x\text{C}_1\text{IM}^+$ diminue initialement avec l'augmentation de la chaîne alkyle

x de $x=1$ à $x=2$ puis augmente fortement : le passage du $C_1C_1IM^+$ au $C_8C_1IM^+$ double en effet la viscosité du sel. La diminution initiale de la viscosité est une observation intéressante que nous commentons à partir de résultats disponibles dans la littérature. Intuitivement deux idées sont envisageables. La première tient compte des forces d'attraction de type Van der Waals. Il est reconnu que ces forces d'attraction augmentent avec le nombre d'électrons par molécule. Donc, plus la chaîne alkyle présente sur le cation $C_xC_1IM^+$ est longue, plus ces interactions sont fortes, impliquant ainsi une augmentation de la viscosité. Cependant, cette hypothèse néglige fortement la contribution de la partie électrostatique sur les variations de la viscosité des liquides ioniques. En se basant sur cette contribution, il est également envisageable d'imaginer qu'à mesure que la longueur de chaîne alkyle augmente, la contribution globale des forces associatives et des interactions électrostatiques (liaison hydrogène) diminuent tandis que les forces de dispersion augmentent. Par conséquent, il est cohérent de prévoir que la viscosité diminuerait avec l'augmentation de la taille de la partie non polaire des cations (en parallèle, la diffusion et la conductivité devraient augmenter).

De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer cette tendance, Bonhôte *et al.* [43] ont proposé qu'à mesure que la chaîne alkyle augmente les interactions de Van der Waals augmentent ce qui conduit à des viscosités plus élevées en négligeant donc la partie électrostatique des liquides ioniques. Le travail de Tokuda *et al.* [111] est plus complet et relie le comportement des propriétés de transport, viscosité et diffusion, à un rapport des conductivités ioniques qui peuvent être interprétées comme une mesure de la "dissociation ionique". Ces auteurs observent que cette "dissociation ionique" est directement liée au coefficient de diffusion, et inversement reliée à la viscosité, et ils attribuent ceci à une prépondérance des interactions de Van der Waals devant les termes électrostatiques. A partir de résultats de simulation moléculaire, Canongia Lopes et Pádua [139] ont interprété cette dépendance de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle différemment. Dans leurs travaux, ces auteurs ont observé l'existence potentielle, dans les liquides ioniques, avec des longueurs de chaîne contenant entre quatre et douze atomes de carbones, de microdomaines composés de zones non polaires constituées par des agrégats des chaînes alkyles et de zones polaires contenant les groupements chargés. De plus, Canongia Lopes et Pádua annoncent que la formation des microstructures est susceptible d'être responsable de l'augmentation de la viscosité et de la diminution de la mobilité ionique (signifiant une diminution de la conductivité et de la diffusion) et par conséquent, réfutent la proposition de Bonhôte en évoquant que dans les liquides ioniques avec de longues chaînes alkyles, les groupements non polaires sont exclus vers des domaines locaux par les forces d'attractions électrostatiques entre les anions et les parties chargées des cations. Ces auteurs énoncent également que la cassure dans l'évolution de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle traduirait le début de la microstructuration dans ces liquides ioniques.

Ce phénomène explique pourquoi la viscosité est difficile à prévoir soit par simulation, soit par prédiction à partir de modèles, et ceci en particulier dans le cas des liquides ioniques. Cependant, nous avons recherché dans la littérature d'autres substances possédant des variations avec la longueur de la chaîne alkyle identique à celles observées sur les $C_xC_1IM^+$. Il s'avère que les alcanes cycliques avec un cycle d'au moins six atomes de carbones ont le même comportement illustré dans la Figure 2.30.

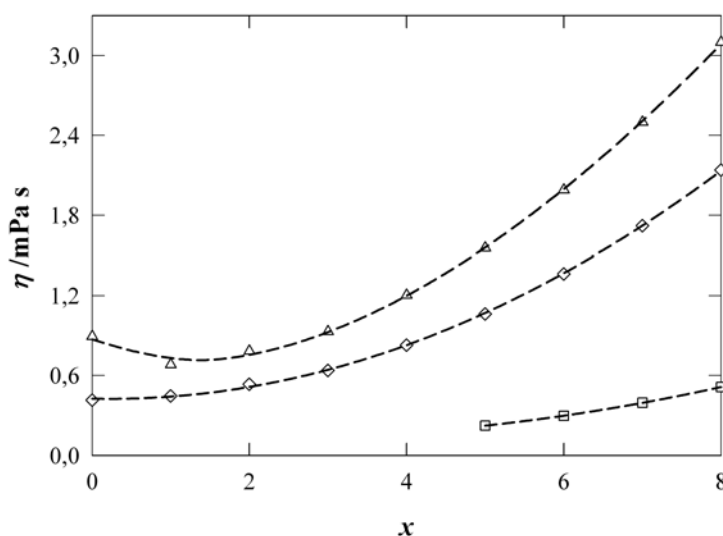


FIG. 2.30 – Influence de la longueur de la chaîne alkyle (x) sur la viscosité à 298 K des alcanes : linéaires - □ $n-C_xH_{2x+2}$; ◇ $n-C_x$ -cyclopentane ; △ $n-C_x$ -cyclohexane [138].

L'analogie entre l'évolution de la viscosité des alkyl-cyclohexane (les alkyl-benzène, ...) et celle des $C_xC_1IM^+$ en fonction de la longueur de la chaîne peut amener des pistes en vue de l'élaboration de modèle de prévision de la viscosité des liquides ioniques.

2.2.5 Influence de l'eau sur la viscosité des liquides ioniques

Pour réaliser ces mesures, quatre liquides ioniques hydrophobes ($[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$, $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$, $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ et $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$) ont été saturés avec de l'eau, comme décrit dans la Section 1.4. Cette étude a été réalisée sur une gamme restreinte de température (293 à 343 K) pour éviter tout changement dans la composition de l'échantillon dû à la vaporisation de l'eau. Les résultats de cette étude sont regroupés dans l'Annexe B.2 et visualisés dans la Figure 2.31.

Les viscosités des échantillons saturés ont ensuite été corrélées avec l'équation VFT, dont les paramètres ont été reportés dans le Tableau 2.23.

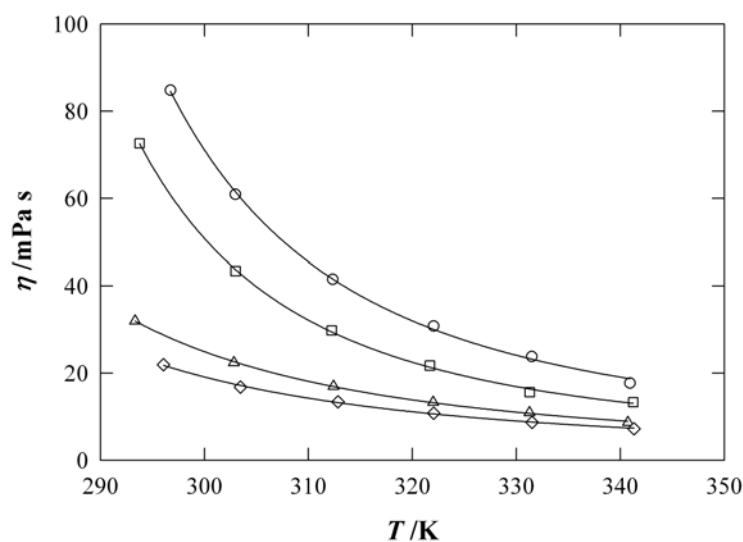


FIG. 2.31 – Viscosité des $IL_{sat.}$ en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K. \circ : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; \square : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; \triangle : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; \diamond : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$. Les lignes correspondent aux corrélations effectuées en utilisant l'équation VFT dont les paramètres sont reportés dans le Tableau 2.23.

TAB. 2.23 – Paramètres des équations VFT obtenus pour l'étude de la viscosité des $IL_{sat.}$ en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

$IL_{sat.}$	k	$10^3 A$	T_0	AAD
	/K	/mPa s $K^{-\frac{1}{2}}$	/K	/%
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	512	27,6	198	2,2
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	579	15,1	173	1,0
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	591	13,7	165	1,3
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	290	56,1	227	2,0

Désormais, il est possible de comparer les viscosités des liquides ioniques secs et saturés par l'eau à 293 K. Les rapports entre les viscosités des IL_{sec} et des IL_{sat} . (R) sont présentés dans le Tableau 2.24 pour deux températures.

TAB. 2.24 – Effet de la quantité d'eau (x_{eau}) sur les masses volumiques des liquides ioniques hydrophobes.

$\eta^{cal.} IL / \text{mPa s}$				T = 293,15 K	
IL	sec	$10^3 \times x_{eau}^{sec}$	saturé	$10^3 \times x_{eau}^{sat.293K}$	R
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	383,7	2,4	102,7	302	3,7
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	59,9	1,2	32,03	321	1,9
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	40,5	1,1	23,6	305	1,7
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	143,3	1,5	77,0	242	1,9
$\eta^{cal.} IL / \text{mPa s}$				T = 343,15 K	
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$	39,5	2,4	17,4	302	2,3
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	11,4	1,2	8,4	321	1,4
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	10,1	1,1	7,0	305	1,4
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	20,3	1,5	12,6	242	1,6

Les viscosités des IL_{sat} . saturés par l'eau à 293 K sont très nettement inférieures à celles des échantillons secs. En effet, les différences observées montrent qu'à 293 K, les viscosités des liquides ioniques saturés sont au minimum 1,7 fois inférieures à celles des liquides secs. Ce rapport semble dépendre plus de l'anion que du cation, car les liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- voient tous leurs viscosités à sec diminuer d'un même facteur R après contaminations, tandis que ce rapport est quasiment doublé pour l'anion PF_6^- . De plus, ce rapport des viscosités à sec ou saturé diminue avec la température. L'eau conduit donc à une diminution dramatique de la viscosité plus importante que celle de la masse volumique des liquides ioniques qui change relativement peu avec la présence d'eau. Cette conclusion présente donc un intérêt technologique mais peut soulever des problèmes pour les comparaisons de résultats, si les échantillons ne sont pas très bien séchés.

2.2.6 Comparaison de nos résultats avec la littérature

Pour effectuer la comparaison de nos résultats avec la littérature, nous avons suivi la même ligne de conduite que pour celle réalisée avec la masse volumique à pression atmosphérique. Les déviations entre les viscosités de la littérature et celles obtenues durant cette étude, en fonction de la température, ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\delta = \frac{\eta^{lit.} - \eta^{cal.}}{\eta^{cal.}} \quad (2.37)$$

où $\eta^{cal.}$ et $\eta^{lit.}$ sont respectivement nos valeurs de viscosités calculées à partir des paramètres de corrélation VFT présentés dans le Tableau 2.21 et celles de la littérature.

Les représentations graphiques résultant des comparaisons des données expérimentales de cette étude avec la littérature n'ont été réalisées qu'avec les liquides $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, car pour les autres liquides ioniques peu ou aucune donnée (dans le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$) de la viscosité en fonction de la température n'est disponible dans la littérature.

Tokuda *et al.* [111, 113] ont également mesuré la viscosité des liquides ioniques $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ en fonction de la température (283 à 353 K). Nous avons obtenu des déviations absolues avec ces auteurs de -8% avec le $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, de -5% avec le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et de $+1\%$ avec le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$. Crosthwaite *et al.* [137] et Camper *et al.* [140] ont également mesuré le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ sur une gamme de températures comprises entre 283 et 343 K. Sur cette gamme de température, les déviations obtenues avec les travaux de Crosthwaite *et al.* et de Camper *et al.* [140] sont respectivement de -10% et de -6% . Ces déviations peuvent être justifiées par divers arguments ; d'une part par la présence d'impureté dans les liquides ioniques (en effet, le liquide de Crosthwaite *et al.* contient quatre fois plus d'eau que le notre) et d'autre part, par les appareillages utilisés ou encore les gammes de températures étudiées qui conditionnent les corrélations employées.

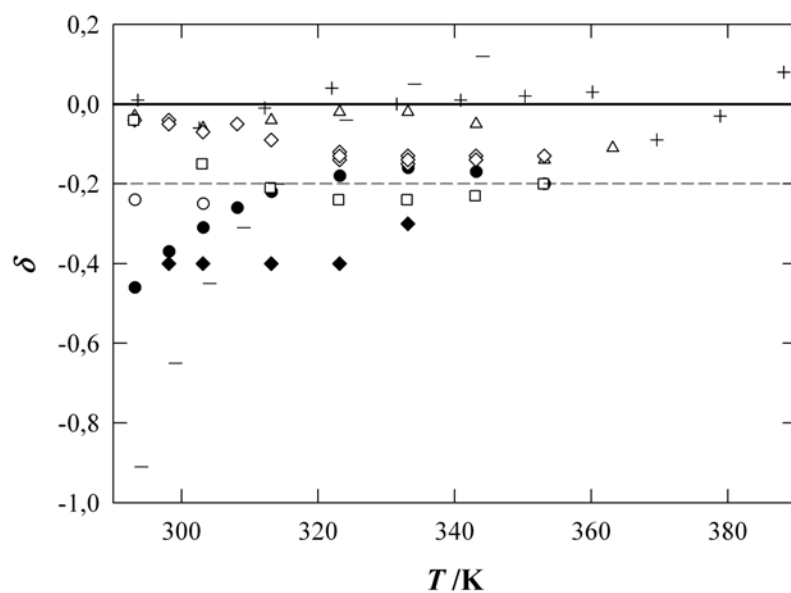


FIG. 2.32 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la viscosité du $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \circ : Branco et al. [141]; \bullet : Fadeev et Meagher [142]; - : Okoturo et VanderNoot [134]; \triangle : Seddon et al. [99]; \diamond : Harris et al. [108]; \square : Tokuda et al. [100]; \blacklozenge : Liu et al. [135]; + : Ce travail : IL_{sec} [97].

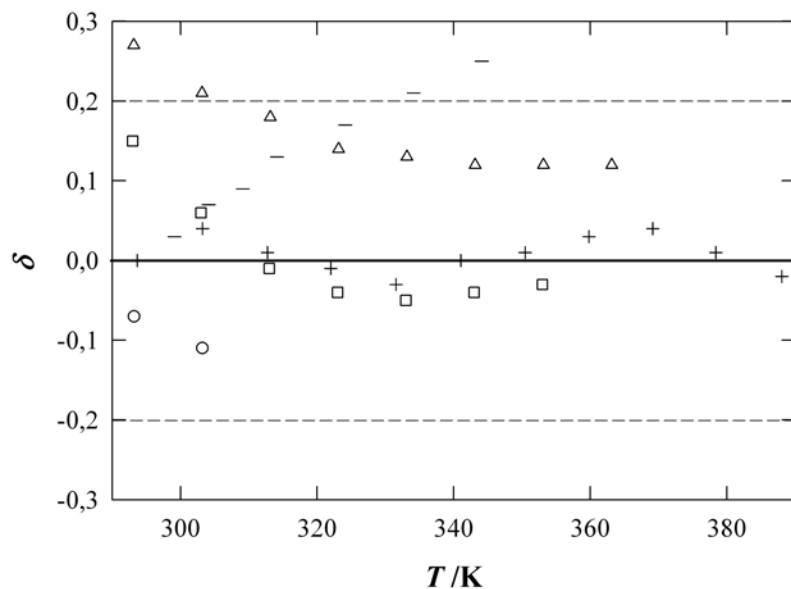


FIG. 2.33 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la viscosité du $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \circ : Branco et al. [141]; \square : Tokuda et al. [100]; \triangle : Seddon et al. [99]; - : Okoturo et VanderNoot. [134]; + : Ce travail : IL_{sec} [97].

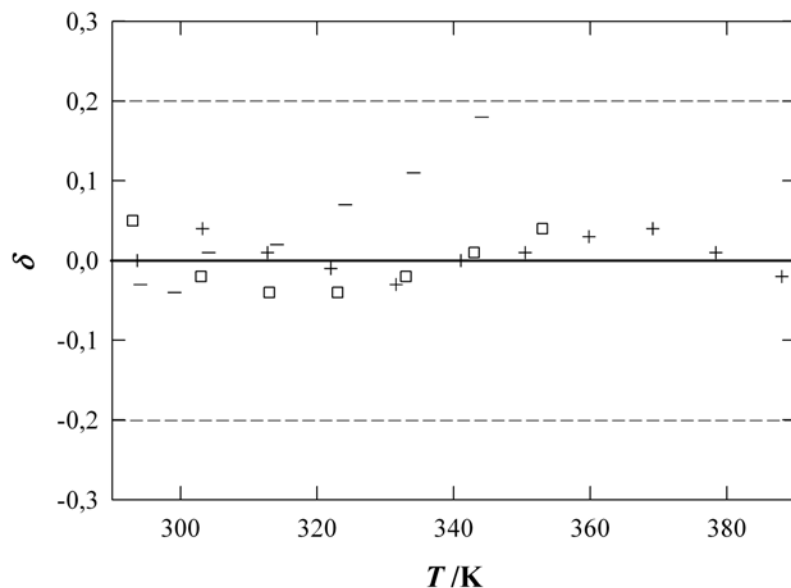


FIG. 2.34 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la viscosité du $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la température à pression atmosphérique. - : Okoturo et VanderNoot [134]; \square : Tokuda et al. [113, 111]; + : Ce travail : IL_{sec} [97].

Les auteurs référencés durant les comparaisons avec la littérature ont utilisé des techniques différentes pour la détermination de la viscosité des liquides ioniques, un aperçu de ces techniques est reporté dans le Tableau 2.25.

TAB. 2.25 – *Techniques expérimentales utilisées par les différents auteurs pour la mesure de la viscosité des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique.*

Méthodes utilisés par les différents auteurs				
pour la détermination de la viscosité des liquides ioniques				
Auteur	Référence	Exactitude /%	IL*	T /K
Viscosimètre à corps chutant				
Okoturo	[134]	2	a, b, c	283 - 343
Harris	[108]	2**	b	273 - 353
Liu	[135]	2***	b	298 - 333
Viscosimètre à corps tournant				
Brennecke	[137]	2	d	283 - 343
Watanabe	[100, 111, 113]	1	tous sauf g	263 - 353
Seddon	[99]	1	a, b	293 - 363
Branco	[141]	1	a, b	283 - 303
Ce travail	[97]	1	tous	293 - 393

* Liquides ioniques étudiés en commun avec notre étude, a : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$; b : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$; c : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; d : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; e : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; f : $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; g : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$.

** Cet auteur a également réalisé des mesures en fonction de la pression jusqu'à 200 MPa.

*** Cet auteur a également réalisé des mesures en fonction de la pression pour des mélanges avec le dioxyde de carbone jusqu'à 13 MPa.

D'après le Tableau 2.25, nous remarquons que peu d'auteurs ont étudié l'ensemble des liquides ioniques que nous avons sélectionné et que leurs études ont été faites pour des températures comprises dans un intervalle plus restreint. De plus, nous pouvons estimer que l'exactitude de chacun des auteurs est au minimum de $\pm 1\%$ ordonnée par l'exactitude de l'appareillage. Cependant, d'après l'ensemble des graphiques de déviations, nous pouvons remarquer que :

- nos résultats sont en très bon accord avec ceux des groupes de Seddon, Harris et Watanabe.
- les viscosités obtenues durant cette étude pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ ont les déviations avec la littérature les plus importantes. C'est à partir de ce liquide ionique que nous avons attribué l'exactitude de l'ensemble de nos données expérimentales et de l'ensemble des

valeurs reportées dans la littérature à $\pm 20\%$, représentée dans chaque graphique par les lignes discontinues,

- les viscosités mesurées par Branco *et al.* et par Liu *et al.* sont systématiquement inférieures aux nôtres respectivement de près de -10% et -40% . Cela a été attribuées à la présence d'eau dans leurs liquides ioniques,
- les différences obtenues par rapport aux résultats du groupe d'Okoturo varient avec la température. L'hypothèse la plus probable est une mauvaise lecture de la température lors de leurs mesures de la viscosité. A ce sujet, rien n'est très clairement indiqué dans leur article,
- les différences obtenues par rapport aux résultats du groupe de Fadeev augmentent, initialement avec la température jusqu'à 330 K puis semblent se stabiliser. L'échantillon utilisé par cet auteur devait certainement contenir au début de leurs mesures une quantité d'eau qui a diminué avec l'augmentation de la température par évaporation,

L'ensemble de ces comparaisons montre bien qu'il est important de bien caractériser les liquides ioniques avant d'effectuer toutes mesures avec ces fluides. La présence d'eau affecte plus la viscosité que la masse volumique des liquides ioniques. Cette étude montre que la viscosité des liquides ioniques peut être annoncée avec une exactitude de $\pm 20\%$ si on tient compte uniquement de toutes les valeurs reportées dans la littérature. L'étude réalisée au cours de ces travaux de thèse permet d'écarter certaines valeurs, comme celles publiées par Okoturo et VanderNoot [134], par Liu *et al.* [135], par Branco *et al.* [141] et par Fadeev et Meagher [142]. Cette analyse permet d'améliorer considérablement l'exactitude de la viscosité que nous pouvons réalistiquement estimer à $\pm 8\%$.

*Propriétés thermodynamiques d'équilibres entre
phases*



La connaissance des équilibres entre différentes phases est d'une grande importance tant du point de vue industriel que fondamental. A l'échelle industrielle, la connaissance de ces équilibres est nécessaire notamment pour la conception de nouveaux procédés de catalyse ainsi que de nouveaux processus de séparation impliquant des réactions d'hydrogénations, d'hydroformylations ou d'oxydations. Dans ce contexte, il est crucial de connaître la dissolution de solvants, de réactifs et des produits d'une réaction dans un liquide ionique. Du point de vue fondamental, la détermination des équilibres entre différentes phases contribue d'une part, à la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques et d'autre part, à la réalisation de modèles de prévision de leurs propriétés.

Durant ces travaux de thèse, différentes stratégies ont été utilisées pour quantifier l'importance de la nature et de la taille du soluté sur leur équilibre avec des liquides ioniques. Une approche a consisté dans l'étude de l'équilibre entre différents liquides ioniques et solutés de petites tailles qui sont gazeux aux températures et pressions étudiées. La solubilité de huit gaz : le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthane, l'azote, l'oxygène, l'argon et l'hydrogène, a été mesurée expérimentalement dans des liquides ioniques. Ces gaz ont été choisis par leurs utilisations dans le domaine industriel, mais aussi à cause de leur nature et de leur structure moléculaire (gaz rare, apolaire, présentant un moment dipolaire ou quadripolaire). Les différents liquides ioniques étudiés diffèrent dans les cations : $C_2C_1IM^+$, $C_4C_1IM^+$ et N_{4111}^+ et dans les anions BF_4^- , PF_6^- , $C_2SO_4^-$ et Ntf_2^- . Ces espèces ont été choisies pour leur intérêt comme solvants pour des réactions chimiques et comme possibles milieux utilisés dans les procédés.

En vue des données obtenues pour la solubilité des gaz dans les liquides ioniques, il a été jugé intéressant d'étudier la solubilité de solutés avec une taille moléculaire plus importante, donc liquides aux conditions ambiantes. Des espèces polaires et associatives capables de former des ponts d'hydrogène intra et intermoléculaires ont été choisies. Pour cette étude nous avons donc sélectionné différents solutés liquides de la famille des alcools, et l'eau. La miscibilité liquide-liquide de l'eau et de trois alcools, le hexan-1-ol, le hexan-1,2-diol et le cyclohexanol, a été étudiée expérimentalement dans des liquides ioniques. Ces trois alcools ont été sélectionnés pour comprendre l'importance de la polarité, de la présence d'une seconde fonction alcool, de l'influence de la géométrie des alcools qu'ils soient linéaires ou cycliques, et de la capacité à former des ponts d'hydrogène sur les équilibres en différentes phases. L'eau a été choisie pour son importance comme milieu réactionnel, solvant industriel et, d'un point de vue plus fondamental, comme liquide polaire de petite taille moléculaire et structuré.

Ce troisième chapitre sera consacré aux études, tout d'abord, de solubilité de gaz, puis, de miscibilité liquide-liquide de systèmes contenant des liquides ioniques.

3.1 Solubilité de gaz dans les liquides ioniques

La capacité d'un liquide à solubiliser un gaz plutôt qu'un autre est importante dans plusieurs utilisations expérimentales dans des processus réactionnels et de séparations. Des exemples incluent la séparation de gaz par absorption ou l'implémentation de schémas de catalyse homogène multiphasique [143].

La solubilité d'un gaz (noté $_2$) dans un liquide (noté $_1$) est déterminée par la condition d'équilibre de phases liquide-vapeur. A l'équilibre, la fugacité de chaque composant (noté $_i$) de chaque phase est identique [144]

$$f_i^{vap.} = f_i^{liq.} \quad (3.1)$$

La solubilité d'un gaz dans un liquide, peut être exprimée à la pression et à la température d'équilibre par la fraction molaire du gaz dans la phase liquide (x_2), par la molalité du gaz dans la phase liquide (m_2), et est en relation avec la constante de Henry (K_H) selon [144] :

$$K_H(p, T) \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^{liq.}}{x_2} \right) \quad (3.2)$$

La connaissance de la constante de Henry en fonction de la température permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques de solvation. La constante de Henry est directement liée à l'énergie de Gibbs de solvation qui par définition est la différence entre l'énergie de Gibbs du soluté à l'état standard parfait et celle du soluté dans la solution infiniment diluée. Elle exprime donc l'importance des interactions croisées soluté-solvant pour le processus de solubilisation [144, 145]. L'analyse de données de solubilité suffisamment précises en fonction de la température permet d'évaluer l'enthalpie et l'entropie de solvation et ainsi d'identifier l'importance relative des effets énergétiques ou structuraux mis en jeu lors de la solvation. Ces propriétés sont alors capitales pour la compréhension des mécanismes moléculaires qui expliquent les propriétés thermodynamiques macroscopiques des solutions [144]. En plus, l'étude directe de ces propriétés par des méthodes calorimétriques et volumétriques est souvent difficile, ceci est due à la nature très différente du solvant et du soluté, mais également à cause des faibles concentrations mises en jeu.

La première partie de ce chapitre est donc consacrée à un récapitulatif des principales techniques utilisées dans l'ensemble de la littérature pour les mesures de la solubilité de gaz dans les liquides ioniques. Ensuite, la présentation du dispositif expérimental utilisé dans ce travail ainsi que la procédure suivie seront présentées. Finalement, les résultats de cette étude seront exposés et discutés.

3.1.1 Méthodes de mesure de la solubilité

3.1.1.1 Mesure de la solubilité

Suite aux travaux de Blanchard *et al.* [146], au début des années 2000, la solubilité des gaz dans les liquides ioniques est une propriété qui est de plus en plus étudiée. Les méthodes de mesure de la solubilité de gaz dans les liquides ioniques employées sont le plus souvent des méthodes physiques car les méthodes chimiques imposent des choix spécifiques suivant la nature des systèmes étudiés. Les méthodes physiques peuvent être basées sur la mesure de la quantité de gaz solubilisé - dans ce cas on parle de méthode de saturation, ou sur la mesure de la quantité de gaz extrait de la solution liquide une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint - dans ce cas on parle de méthode d'extraction. Pour l'étude de la solubilité de gaz dans les liquides ioniques, les méthodes de saturation sont les plus utilisées et elles peuvent être séparées en trois catégories : les techniques volumétriques [147, 148], les techniques gravimétriques [147], et enfin des techniques moins usuelles qui regroupent les méthodes chromatographiques [147, 148], spectroscopiques [149, 150] et oscillatoires [151, 152].

Les plus anciennes et les plus utilisées des techniques expérimentales dédiées à la mesure de la solubilité d'un soluté (gaz) dans un solvant (liquide ionique) sont les techniques volumétriques ou pVT [153]. Dans ce cas, la quantité de gaz dissoute dans le liquide est déterminée par une mesure pVT faite à une température constante en maintenant soit la pression [154] soit le volume [88, 155] constant pendant la solubilisation du gaz. La précision des mesures de solubilité, dans les méthodes volumétriques, dépend évidemment, de la précision avec laquelle on peut connaître le volume de la cellule de mesure, la pression et la température. Le désavantage de cette technique est le temps nécessaire pour effectuer des mesures et la nécessité d'une quantité de liquide relativement importante.

La détermination de la solubilité par une méthode gravimétrique semble être la plus intuitive, mais elle est normalement utilisée avec des solides. Du fait que les liquides ioniques sont non-volatils dans les conditions normales de température et de pression, cette technique peut être utilisée avec succès. Il s'agit de mesurer directement le gain de masse que subit un échantillon lors de la dissolution d'un fluide, à l'aide d'une microbalance électronique extrêmement précise à une pression connue. Les avantages majeurs de cette technique reposent sur le fait qu'une faible quantité de liquide ionique peut être utilisée de l'ordre de 100 mg et que les temps des équilibres liquide-gaz sont assez courts, ils durent typiquement de 1 à 3 heures. Par contre, la sensibilité de la pesée et les corrections dues à la poussée causée par le soluté sont les facteurs limitant de cette technique. Dans le cas de gaz très peu solubles dans les liquides ioniques, cette méthode peut donc inclure de grandes imprécisions [147].

Trois techniques moins usuelles mais également décrites dans la littérature permettent de déterminer la solubilité des gaz dans les liquides ioniques. Ces techniques sont basées sur des analyses chromatographiques, spectroscopiques ou sur des mesures oscillatoires.

Une catégorie de techniques moins usuelles est la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette technique est très utilisée pour déterminer la solubilité des alcanes, des alcools ou des alcènes dans les liquides ioniques [147, 156]. Dans cette méthode, la phase stationnaire est constituée d'un liquide ionique et le soluté (gaz) est entraîné par un gaz vecteur, le plus souvent l'hélium. Les temps de rétentions des solutés sont liés au volume de rétention et donc à la quantité solubilisée dans la phase stationnaire. Cette technique n'est donc pas utilisée pour la détermination de la solubilité de petites molécules gazeuses.

Les spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C sont décrites dans la littérature [149, 150]. Pour des pressions faibles, cette technique n'est cependant pas assez précise. Avec l'augmentation de la pression, et donc de la quantité de gaz dissoute, la détection quantitative du gaz est possible avec l'avantage d'utiliser de faibles quantités de liquide ionique.

La solubilité des gaz dans les liquides ioniques a aussi été déterminée par la technique de la microbalance de cristal de quartz (QCM). Dans ce cas, la quantité de soluté gazeux solubilisée dans une très faible quantité de liquide ionique (déposée sur le cristal) est déterminée indirectement par le changement de la fréquence de résonance du cristal mis en oscillations forcées. Cette technique, qui présente l'avantage d'utiliser une très faible quantité de liquide ionique, conduit à des données peu précises de la solubilité surtout pour des gaz légers et peu solubles [152].

Le Tableau 3.1 résume les caractéristiques de chaque technique, les notations (+) et (–) représentent respectivement un avantage ou un inconvénient de la technique.

TAB. 3.1 – Comparaison des différentes techniques expérimentales utilisées pour la détermination de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques.

Technique	Echantillon utilisé	Précision	Durée d'une expérimentation
Volumétrique	–	++	–
Gravimétrique	+	–	+
Chromatographique	–	+	+
Spectroscopique	+	–	+
QCM	++	--	+

L'objectif de ce travail est la mesure précise de la solubilité de molécules gazeuses dans les liquides ioniques afin de pouvoir interpréter les mécanismes de solvatation mis en jeu dans les mélanges liquide-gaz. Nous avons choisi une technique volumétrique avec la mesure du gaz solubilisé à des conditions de température et de volume constantes. Un aperçu de ces techniques et un résumé de l'ensemble de leurs conditions opératoires sont reportés dans le Tableau 3.2 pour les systèmes mettant en jeu une petite molécule gazeuse et un liquide ionique en communs à ceux étudiés durant ce travail (i.e. les gaz étudiés sont : CO₂, C₂H₆, CH₄, O₂, N₂, Ar, CO et H₂; les liquides ioniques étudiés sont : [C₄C₁IM]⁺[PF₆][–], [C₄C₁IM]⁺[BF₄][–], [C₄C₁IM]⁺[Ntf₂][–], [N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂][–], [C₂C₁IM]⁺[Ntf₂][–] et [C₂C₁IM]⁺[C₂SO₄][–]).

TAB. 3.2 – Techniques expérimentales utilisées par les différents auteurs pour la mesure de la solubilité des gaz dans des liquides ioniques en fonction de la température et de la pression. Seuls les travaux incluant au moins un système (gaz-liquide ionique) identique à ceux étudiés au cours de cette thèse sont représentés

Auteur	Référence	T /K	p /MPa
méthode QCM			
DePaoli	[152]	298	~ 0,1
méthode RMN			
Dyson	[149, 150]	298	10,1
méthode gravimétrique			
Yuan	[157, 158]	298 - 323	0,1 - 10
Shiflett	[104, 159]	283 - 348	0,01 - 2
Brennecke	[85, 160, 161, 162]	283 - 323	0,1 - 1,5
méthode pVT			
Peters	[87, 163, 164]	278 - 330	0,1 - 70
Maurer	[86, 109, 165, 166]	293 - 393	0,1 - 10
Brennecke	[12, 154]	313 - 333	0,1 - 15
Han	[135]	313 - 333	0,1 - 12,5
Lee	[128]	298	0,1 - 1
Camper	[140, 167, 168]	303 - 343	~ 0,1
Scovazzo	[169, 170]	303	~ 0,1
Dupont	[171]	293	~ 0,1
Costa Gomes	[88, 155]	303 - 343	~ 0,1
Ce travail	[172, 173]	283 - 343	~ 0,1

Les méthodes oscillatoires (QCM) et spectroscopiques (RMN) sont les moins représentées dans la littérature pour la détermination de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques. Les auteurs ayant utilisé ces techniques [149, 150, 152] ont mesuré la solubilité de gaz dans les liquides ioniques uniquement à 298 K. Dans les travaux de Dyson *et al.* [149, 150], la constante de Henry a été extrapolée à partir de leurs données expérimentales de la solubilité à 10,1 MPa jusqu'à 0,1 MPa en supposant que la constante de Henry varie linéairement avec la pression.

Les méthodes gravimétriques sont très souvent employées notamment par le groupe de Brennecke [85, 160, 161, 162]. Ce groupe n'a pas réussi à déterminer la solubilité du monoxyde de carbone, de l'azote et de l'hydrogène dans les liquides ioniques. De plus pour les solubilités de l'oxygène et de l'argon dans les liquides ioniques, leurs résultats présentent de fortes déviations qui peuvent atteindre près de 58 % dans le cas du mélange ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- + \text{O}_2$) à 298 K [85].

Les données de solubilité obtenues sont utiles pour le développement de nouveaux schémas réactionnels ou de procédés de séparation novateurs mais aussi, d'un point de vue plus fondamental, pour l'étude des mécanismes moléculaires responsables des processus de solubilisation. Durant cette étude, nous avons choisi de mettre en avant l'intérêt fondamental en mesurant la solubilité des gaz dans les liquides ioniques en fonction de la température à des pressions proches de l'atmosphérique. Les systèmes étudiés ont été choisis également pour leur intérêt pratique notamment pour le développement de réactions chimiques en milieu liquide ionique. Les données de solubilité sont en même temps suffisamment précises pour que leur dérivée en fonction de la température soit utile pour la quantification des propriétés thermodynamiques de solvation telles que l'enthalpie et l'entropie.

3.1.2 Méthode expérimentale utilisée

3.1.2.1 Description du dispositif utilisé et de la méthode expérimentale

L'appareil utilisé pour la détermination de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques suit une méthode de saturation à volume constant (NVT) permettant d'accéder à la solubilité de composés gazeux dans les liquides ioniques à pression proche de l'atmosphérique pour des températures comprises entre 283 et 343 K. Le principe de la mesure réside donc en la mise en contact, à température et volume constants, d'une quantité connue de liquide dégazé avec une quantité connue de soluté gazeux. La quantité de gaz solubilisé dans le liquide ionique est connue par la différence entre les pressions initiale et finale (à l'équilibre thermodynamique) dans le volume occupé par les phases liquide et vapeur de la solution (qui sont connus avec précision). Ce principe est illustré par la Figure 3.1.

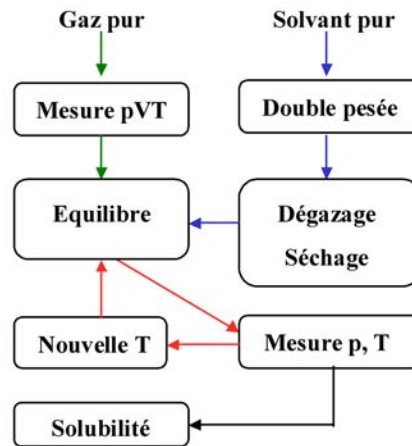


FIG. 3.1 – Schématisation de la méthode expérimentale de mesure de la solubilité de gaz dans les liquides ioniques.

La technique expérimentale a été testée avec la mesure de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'oxygène dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ [88]. L'installation expérimentale utilisée durant l'ensemble des mesures de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques est représentée en Figure 3.2.

Le dispositif expérimental est constitué d'une partie mesure appelée cellule d'équilibre (CE), thermostatée, à l'intérieur de laquelle se fait le contact du solvant et du soluté, et d'une partie permettant la mise sous vide de l'installation et l'introduction du gaz.

La cellule d'équilibre (CE) est constituée d'un manomètre de précision (M) (Druck RPT 200S, 10-1800 mbar, précision 0,01% pleine échelle) et de deux ballons en verre (BG_1 et BG_2) délimités par les vannes (V_2 et V_3). Elle a été construite, suivant les travaux de Bonifacio *et al.* [174], et a été légèrement modifiée pour optimiser son utilisation pour des solvants très visqueux et non-volatils comme les liquides ioniques. Une nouvelle cellule d'équilibre a donc été conçue pour mesurer la solubilité de gaz dans ces solvants. D'après sa géométrie, elle permet d'une part de travailler avec un volume de liquide ionique compris entre 2 et 6 ml et d'autre part, d'assurer un bon contact gaz/liquide ionique à l'aide d'une agitation magnétique effectuée à l'aide d'un barreau magnétique en verre.

L'ensemble de la cellule d'équilibre est thermostaté à l'aide d'un bain d'eau (BT) de 45 litres dont la température est maintenue constante (précision de $\pm 0,01$ K) à l'aide d'un contrôleur PID et est mesurée précisément à l'aide d'une sonde en platine de 100Ω (Hart Scientific model 1502A, USA ; calibrée au NIST, USA, avec une exactitude de $\pm 0,018$ K à 273,15 K).

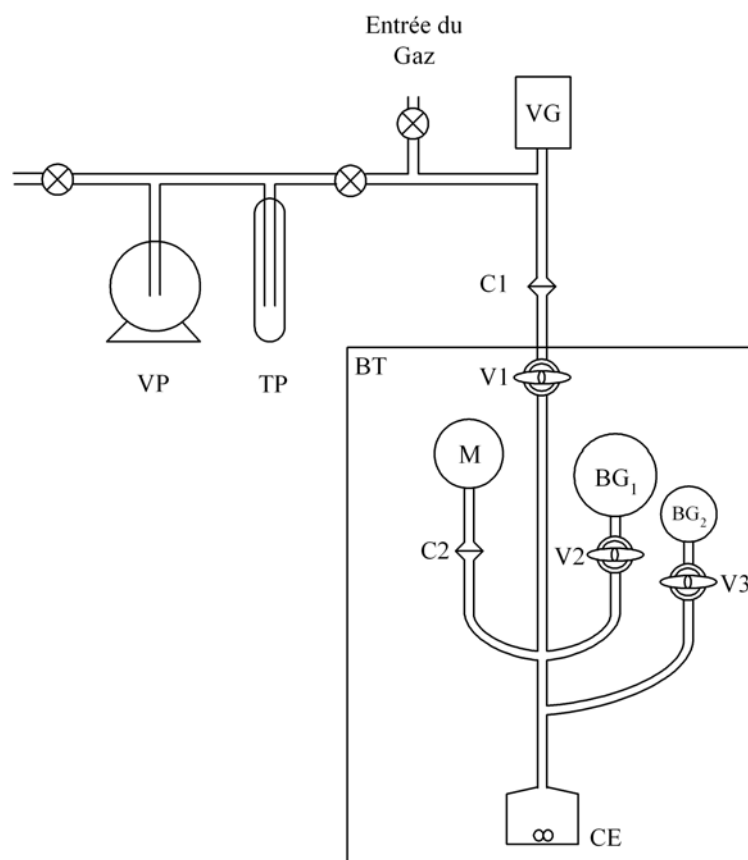


FIG. 3.2 – Dispositif expérimental de mesure de solubilité de gaz. BT : Bain thermostaté; VP : pompe à vide; TP : piège froid; VG : jauge Pirani; M : manomètre de précision; BG_i : ballons de gaz; CE : cellule d'équilibre; V_i : vannes à volume constant; C_i : connexion mobile.

Pendant ma thèse, plusieurs cellules d'équilibre, avec des ballons et des volumes totaux différents ont été utilisées. Les différentes cellules d'équilibre ont été construites et étalonnées de façon similaire. Les volumes des ballons de gaz BG_1 et BG_2 ont été préalablement étalonnés par pesage avec un liquide de masse volumique connue. Le mercure et l'eau ont été utilisés à deux températures et les résultats ont confirmé le coefficient volumique d'expansivité thermique du verre trouvé dans la littérature $\alpha = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$ [175]. Ainsi les volumes de tous les ballons en verre sont connus très précisément en fonction de la température avec une précision supérieure à $\pm 0,1\%$ et permettent le stockage du gaz avant sa mise en contact avec le liquide. Typiquement, les volumes des ballons BG_1 et BG_2 sont respectivement de l'ordre de 70 cm^3 et 20 cm^3 à 303 K . Une fois ces volumes connus avec précision, les ballons sont montés sur le reste de la cellule d'équilibre et servent à étalonner, par expansions successives, le volume total de la zone d'équilibre. Cet étalonnage par expansion volumique a été réalisé à différentes températures. Le volume total de la cellule d'équilibre a été déterminé ($\sim 150 \pm 0,1 \text{ cm}^3$ à 303 K) et le coefficient volumique d'expansion thermique a pu être trouvé et

est de l'ordre de $\alpha \sim 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$.

Cet étalonnage en fonction de la température constitue le premier changement de la méthodologie expérimentale par rapport aux mesures précédemment réalisées [88] au cours desquelles le coefficient d'expansivité thermique du verre, $\alpha = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$ [175], était utilisé pour corriger le volume total avec la température. Le second changement apporté au dispositif expérimental est l'utilisation de vannes à volume constant (V2, V3) plutôt que des vannes à piston. Ce changement permet de maintenir plus précisément le volume de la cellule constant. En effet, dans le cas de l'utilisation de vannes à piston, l'ouverture et la fermeture des vannes peuvent conduire à des variations faibles mais significatives du volume total.

La mesure de solubilité démarre avec le remplissage des ballons BG₁ ou BG₂ avec une quantité connue de soluté gazeux. Pour cela, une pression connue de gaz mesurée par le manomètre (M), est introduite dans les ballons maintenus à une température constante.

Après avoir isolé le ballon du reste de l'installation, en fermant la vanne V2 ou V3, une quantité précise de liquide ionique est prélevée par une seringue et est introduite dans la cellule d'équilibre au niveau de la connexion mobile C2. La masse de liquide ionique (m_1) injectée, dans la cellule d'équilibre, est obtenue par double pesée. Grâce aux masses molaire (M_1) et volumique (ρ_1) mesurée préalablement (cf. Chapitre 2), nous obtenons directement le nombre de moles (n_1) et le volume (V_1) de liquide ionique introduit et ceci pour chaque température. La méthode employée pour l'introduction du liquide ionique constitue le dernier changement effectué durant les travaux de thèse. Précédemment, le liquide ionique était introduit par une micropipette préalablement étalonnée, une méthode qui s'est révélée n'être pas suffisamment précise [88, 172]. Les variations du volume de liquide ionique en fonction de la température ont été prises en compte à partir des données disponibles dans la littérature de la masse volumique du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$. Désormais, les masses volumiques sont mesurées systématiquement pour chaque liquide ionique en fonction de la température.

Le liquide ionique est ensuite dégazé et séché sous vide à 30°C durant au moins 15 heures. Le contrôle du vide est fait par la jauge Pirani. La pression résiduelle dans l'ensemble de l'appareil, après ce traitement, est de l'ordre de 1 Pa.

La vanne V1 est alors fermée pour isoler la partie de mesure. La mise en équilibre du soluté et du solvant peut alors commencer. L'ouverture de la vanne V2 ou V3 provoque le contact du gaz avec le liquide ionique facilité par son agitation qui augmente la surface de contact du liquide ionique avec le gaz. La pression et la température sont alors enregistrées automatiquement dans un ordinateur. Lors de cet enregistrement, nous observons deux phénomènes, tout d'abord une diminution puis une stabilisation de la pression. Ces deux phénomènes sont liés respectivement à la solubilisation du soluté dans le solvant et à la saturation en soluté dans le solvant. On considère que l'équilibre est atteint si les variations de pression sont inférieures à ± 5 Pa.

La détermination de la solubilité à différentes températures s'effectue par un simple changement de la température, avec une nouvelle attente de l'équilibre thermodynamique. L'appareil développé au LTSP permet de travailler sur une gamme de températures comprises entre 283 et 343 K. La reproductibilité des résultats est vérifiée en montée et descente de température. L'existence des deux ballons de gaz permet la réalisation de deux séries de mesures avec le même remplissage de liquide ionique qui est dégazé entre chaque série. Chaque mesure est toujours vérifiée, cette fois-ci, de façon totalement indépendante par un nouveau remplissage de gaz et de liquide ionique.

3.1.2.2 Traitement des résultats expérimentaux

La technique employée étant basée sur une méthode de saturation à volume constant, la quantité de gaz solubilisé dans le liquide ionique est obtenue par différence de deux mesures pVT . La non-idéalité de la phase gazeuse est prise en compte par les seconds coefficients du viriel des gaz issus de la compilation de Dymond et Smith [176].

Pendant la première mesure pVT , seul le gaz est présent. Une quantité de gaz est introduite dans la cellule d'équilibre à une température maintenue constante : T_{ballon} . La quantité totale de gaz : $n_2^{tot.}$, qui sera utilisée pour la mesure de la solubilité de ce gaz dans un liquide ionique, est obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$n_2^{tot.} = \frac{p_{ballon} V_{ballon}}{Z_2(p_{ballon}, T_{ballon}) R T_{ballon}} \quad (3.3)$$

avec V_{ballon} le volume du ballon, p_{ballon} et T_{ballon} , la pression et la température dans le ballon, $R = 8,31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et Z_2 le coefficient de compressibilité du soluté pur :

$$Z_2(p_{ballon}, T_{ballon}) = 1 + \frac{p_{ballon} B_{22}}{R T_{ballon}} \quad (3.4)$$

où B_{22} est le second coefficient du viriel du soluté pur.

La quantité de solvant introduite dans la cellule d'équilibre est obtenue gravimétriquement : $m_1^{tot.}$. Dans le cas de solvants non volatils, comme les liquides ioniques, on peut considérer que la totalité du solvant est présente dans la phase liquide c'est-à-dire que $n_1^{tot.} = n_1^{liq.}$. Durant ce calcul, nous avons estimé que la quantité de solvant ne changeait pas après le dégazage/séchage sous vide.

La seconde mesure pVT démarre lors de la mise en contact du soluté et du solvant. A l'équilibre thermodynamique ($p_{eq.}$ et $T_{eq.}$), la quantité de soluté restante dans la phase vapeur, $n_2^{vap.}$, est calculée par :

$$n_2^{vap.} = \frac{p_{eq.} (V_{tot.} - V_{liq.})}{Z_{12}(p_{eq.}, T_{eq.}) R T_{eq.}} \quad (3.5)$$

avec $p_{eq.}$ et $T_{eq.}$, la pression et la température à l'équilibre; $V_{tot.}$, le volume total de la cellule de mesure; $V_{liq.}$, le volume de solution liquide considéré dans ce travail comme égal au volume de solvant pur; et Z_{12} , le facteur de compressibilité de la solution calculé par :

$$Z_{12}(p_{eq.}, T_{eq.}) = 1 + \frac{p_{eq.}}{R T_{eq.}} (y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 (2 B_{12} - B_{11} - B_{22})) \quad (3.6)$$

où y_1 et y_2 correspondent respectivement à la fraction molaire du solvant et du soluté dans la phase vapeur, B_{11} et B_{22} sont respectivement les seconds coefficients du viriel du solvant et du soluté et B_{12} est le second coefficient du viriel croisé. Dans notre cas, le solvant est un liquide non-volatil aux conditions de mesure d'où $y_1 = 0$ et donc $Z_{12}(p_{eq.}, T_{eq.}) = Z_2(p_{eq.}, T_{eq.})$

La quantité de soluté dans la phase liquide à l'équilibre (i.e. la quantité de gaz solubilisée), $n_2^{liq.}$, est calculée directement par :

$$n_2^{liq.} = n_2^{tot.} - n_2^{vap.} = \frac{p_{ballon} V_{ballon}}{Z_2(p_{ballon}, T_{ballon}) R T_{ballon}} - \frac{p_{eq.} (V_{tot.} - V_{liq.})}{Z_2(p_{eq.}, T_{eq.}) R T_{eq.}} \quad (3.7)$$

Ou en terme de fraction molaire :

$$x_2 = \frac{n_2^{liq.}}{n_1^{liq.} + n_2^{liq.}} \quad (3.8)$$

Dans le cas d'un solvant non-volatil ($y_2 = 1$), à l'équilibre, la condition d'équilibre entre phase peut s'écrire :

$$f_2^{liq.} = f_2^{vap.} = \phi_2(p_{eq.}, T_{eq.}, y_2) y_2 p_{eq.} = \phi_2(p_{eq.}, T_{eq.}) p_{eq.}$$

où $\phi_2(p_{eq.}, T_{eq.})$ est le coefficient de fugacité du soluté :

$$\phi_2(p_{eq.}, T_{eq.}) = \exp\left(\frac{p_{eq.} B_{22}(T_{eq.})}{R T_{eq.}}\right) \quad (3.9)$$

A partir des relations 3.2 et 3.9, la constante de Henry peut alors se calculer par :

$$K_H \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2(p_{eq.}, T_{eq.}, y_2)}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_2(p_{eq.}, T_{eq.}) p_{eq.}}{x_2} \right) \simeq \left(\frac{\phi_2(p_{eq.}, T_{eq.}) p_{eq.}}{x_2} \right) \quad (3.10)$$

La variation de la constante de Henry avec la pression est considérée comme négligeable dans les conditions expérimentales étudiées.

L'évolution de la constante de Henry avec la température, calculée à partir des valeurs de solubilité mesurées, est reproduite dans ce travail par l'équation empirique :

$$\ln \left(\frac{K_H(T)}{p^\circ} \right) = \sum_{i=0}^n A_i (T/K)^{-i} \quad (3.11)$$

dans laquelle, $K_H(T)$, p° et A_i sont respectivement les constantes de Henry obtenues expérimentalement en fonction de la température, la pression standard (1 bar), et les paramètres ajustables de l'équation empirique utilisée.

L'énergie de Gibbs de solvation ($\Delta G_{solv.}^\infty$) d'un soluté en solution est la différence d'énergie de Gibbs du soluté à la température T et à la pression p entre un état de gaz parfait et une solution infiniment diluée [177]. Cette énergie de Gibbs de solvation se décompose en un terme enthalpique ($\Delta H_{solv.}^\infty$), et un terme entropique ($T\Delta S_{solv.}^\infty$) selon [144] :

$$\Delta G_{solv.}^\infty = \Delta H_{solv.}^\infty - T\Delta S_{solv.}^\infty \quad (3.12)$$

Le terme enthalpique est en relation avec les interactions soluté-solvant et le terme entropique avec la structuration des molécules de solvant autour du soluté. L'énergie libre de solvation sera ainsi sous contrôle enthalpique ou entropique selon l'importance de ces deux termes.

La constante de Henry est directement liée aux propriétés thermodynamiques de solvation et l'énergie de Gibbs de solvation à l'état standard s'écrit :

$$\Delta G_{solv.}^\infty = RT \ln \left(\frac{K_H}{p^\circ} \right) \quad (3.13)$$

L'enthalpie $\Delta H_{solv.}^\infty$ ainsi que l'entropie $\Delta S_{solv.}^\infty$ de solvation à l'état standard étant directement liées à l'énergie libre, peuvent être aussi exprimées en fonction de la constante de Henry (la variation du volume due à la dissolution du gaz est considérée comme négligeable) :

$$\Delta H_{solv.}^\infty = -T^2 \left(\frac{\partial(\Delta G_{solv.}^\infty / T)}{\partial T} \right)_p = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln(K_H) / p^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{solv.}^{\infty} &= \frac{(\Delta H_{solv.}^{\infty} - \Delta G_{solv.}^{\infty})}{T} \\ &= -RT \left(\frac{\partial \ln(K_H) / p^{\circ}}{\partial T} \right)_p - R \ln \left(\frac{K_H}{p^{\circ}} \right)\end{aligned}\quad (3.15)$$

3.1.2.3 Systèmes étudiés

La solubilité de huit gaz dans six liquides ioniques a été étudiée en fonction de la température. Les caractéristiques des huit gaz sont indiquées dans le Tableau 3.3. Ces gaz n'ont subi aucune purification et leur pureté est considérée comme celle donnée par le fournisseur.

TAB. 3.3 – Caractéristiques des huit gaz étudiés.

Gaz	Fournisseur	Pureté/mol %
Dioxyde de carbone	AGA/Linde Gaz	99,9950
Ethane	AGA/Linde Gaz	99,5000
Méthane	AGA/Linde Gaz	99,9950
Oxygène	AGA/Linde Gaz	99,9990
Azote	SAGA	99,9800
Hydrogène	AGA/Linde Gaz	99,9997
Argon	AGA/Linde Gaz	99,9997
Monoxyde de carbone	AGA/Linde Gaz	99,9970

Ces gaz ont été choisis pour leurs utilisations dans le domaine industriel mais aussi pour des besoins plus fondamentaux. En effet, une étude en profondeur de la solubilité de ces gaz dans des liquides ioniques permet de comparer et de comprendre les processus de solvation dans chacun de cas. Notre choix s'est tout d'abord basé sur l'étude d'un gaz rare : l'argon. Puis sur des molécules apolaires de petite taille : l'oxygène et l'hydrogène. L'éthane et le méthane ont ensuite été sélectionnés car d'une part, ce sont des gaz apolaires de la famille des alcanes et car d'autre part, ils nous permettent d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne alcane sur la solubilité. Notre choix s'est ensuite orienté vers des molécules gazeuses comprenant un moment dipolaire : le monoxyde de carbone, puis finalement vers des gaz comprenant un moment quadripolaire : l'azote et le dioxyde de carbone. L'ensemble de ces gaz, nous permet d'avoir une vue d'ensemble de l'influence de la structure moléculaire du soluté sur leurs solubilités dans les liquides ioniques.

La solubilité de ces huit gaz a été étudiée dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$. Cette étude complète avec ces deux liquides ioniques a été réalisée car d'une part ces deux liquides ioniques sont les plus étudiés dans la littérature car ceux sont des liquides disponibles dans de nombreuses sociétés à des prix raisonnables comprenant de faibles quantités d'impuretés. De plus, de nombreux auteurs n'ont pas pu déterminer la solubilité de certains gaz dans ces liquides ioniques, ou ont obtenu des résultats très imprécis [160, 161].

Les déterminations de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ont été effectuées dans les liquides ioniques : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$.

3.1.3 Résultats expérimentaux

Pour chacun des systèmes étudiés, de nombreux points expérimentaux ont été obtenus pour des températures comprises entre 283 et 343 K tous les 10 K. Les points expérimentaux sont regroupés dans l'Annexe C.1. Pour chacun des systèmes (gaz - liquide ionique) étudiés, l'ensemble des données expérimentales ont été corrélées en fonction de la température à partir de la relation 3.11. Les paramètres A_i sont listés dans les Tableaux 3.4 et 3.5 pour chacun des gaz dans les liquides ioniques étudiés.

TAB. 3.4 – Paramètres A_i de l'équation 3.11 obtenus pour l'étude de la solubilité de gaz dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ en fonction de la température dans la gamme de 283 à 343 K. AAD correspond à la déviation moyenne absolue de nos points expérimentaux par rapport aux équations de corrélation.

gaz	A_0	A_1	A_2	AAD /%
$[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$				
CO ₂	+ 10,67	– 2,208×10 ³	+ 6,743×10 ⁴	0,6
C ₂ H ₆	+ 14,78	– 4,459×10 ³	+ 5,230×10 ⁵	0,3
CH ₄	+ 36,46	– 1,671×10 ⁴	+ 2,345×10 ⁶	1,5
O ₂	+ 9,443	– 9,564×10 ²	+ 1,005×10 ⁵	0,6
N ₂	+ 26,10	– 1,042×10 ⁴	+ 1,448×10 ⁶	0,5
H ₂	+ 36,85	– 1,678×10 ⁴	+ 2,404×10 ⁶	0,5
Ar	+ 26,93	– 1,098×10 ⁴	+ 1,526×10 ⁶	0,5
CO	+ 8,056	– 3,170×10 ²	+ 4,111×10 ⁴	0,3
$[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$				
CO ₂	+ 9,245	– 1,428×10 ³	– 4,547×10 ⁴	0,2
C ₂ H ₆	+ 26,04	– 1,115×10 ⁴	+ 1,484×10 ⁶	0,4
CH ₄	+ 14,80	– 4,103×10 ³	+ 4,933×10 ⁵	0,7
O ₂	+ 13,19	– 2,947×10 ³	+ 3,265×10 ⁵	0,7
N ₂	+ 4,331	+ 3,071×10 ³	– 6,706×10 ⁵	0,2
H ₂	+ 64,03	– 3,546×10 ⁴	+ 5,563×10 ⁶	0,3
Ar	+ 10,17	– 1,139×10 ³	+ 4,913×10 ⁴	0,5
CO	+ 9,343	– 1,180×10 ³	+ 1,539×10 ⁵	0,3

TAB. 3.5 – Paramètres A_i de l'équation 3.11 obtenus pour l'étude de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ et le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ en fonction de la température dans la gamme de 283 à 343 K. AAD correspond à la déviation moyenne absolue de nos points expérimentaux par rapport aux équations de corrélation.

ILs	A_0	A_1	A_2	AAD /%
CO ₂				
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	+ 5,006	+ $8,455 \times 10^2$	– $3,863 \times 10^5$	0,6
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	+ 7,935	– $8,376 \times 10^2$	– $1,417 \times 10^5$	0,2
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	+ 8,769	– $1,394 \times 10^3$	– $5,364 \times 10^4$	0,2
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	+ 9,967	– $1,505 \times 10^3$	– $4,229 \times 10^4$	0,3
H ₂				
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	+ 21,10	– $7,674 \times 10^3$	+ $1,054 \times 10^6$	0,4
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$	+ 21,24	– $7,668 \times 10^3$	+ $1,046 \times 10^6$	0,2
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$	+ 18,29	– $6,388 \times 10^3$	+ $9,049 \times 10^5$	0,2
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$	+ 51,46	– $2,644 \times 10^4$	+ $3,986 \times 10^6$	0,6

La précision des valeurs de la constante de Henry peut être estimée par l'analyse statistique des déviations moyennes absolues obtenues dans chacun des systèmes. Cette étude montre que la précision de nos mesures est dans tous les cas meilleure que 1% sauf dans le cas du mélange ($[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ + méthane) pour lequel une précision de 1,5% a été obtenue.

La solubilité peut être exprimée en terme de fraction molaire de soluté (x_2) calculée à partir des données expérimentales pour une pression partielle de gaz de 0,1 MPa (cf. équation 3.10). Les données expérimentales de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques obtenues durant cette étude sont représentées dans les Figures 3.3, 3.4 et 3.5.

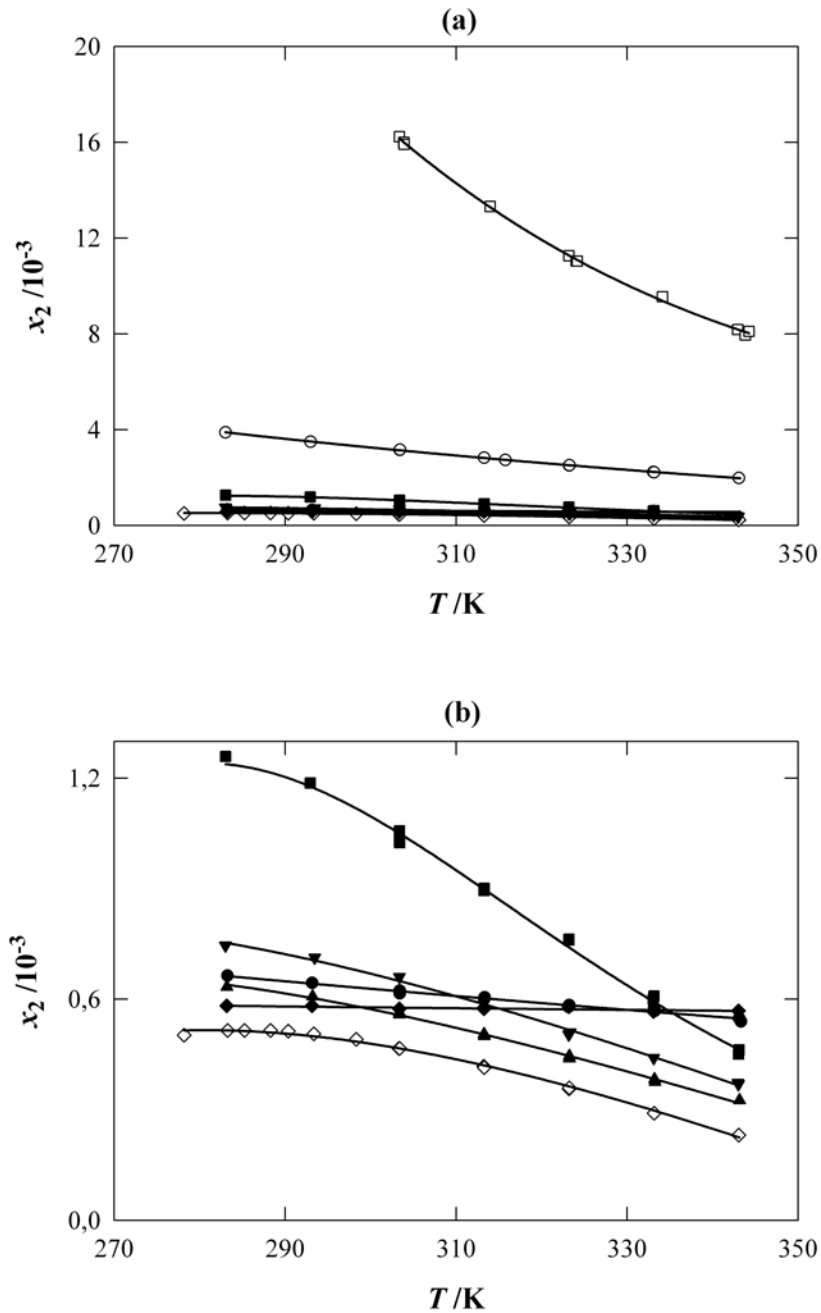


FIG. 3.3 – Solubilité de gaz dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ exprimée en fraction molaire en fonction de la température. \square : CO_2 ; \circ : C_2H_6 ; \blacksquare : CH_4 ; \bullet : O_2 ; \blacktriangle : N_2 ; \diamond : H_2 ; \blacktriangledown : Ar ; \blacklozenge : CO . Les lignes représentent les fractions molaires recalculées à partir des paramètres présentés dans le Tableau 3.4. Le graphique (b) représente un zoom permettant de comparer les solubilités des six gaz les moins solubles dans ce liquide ionique.

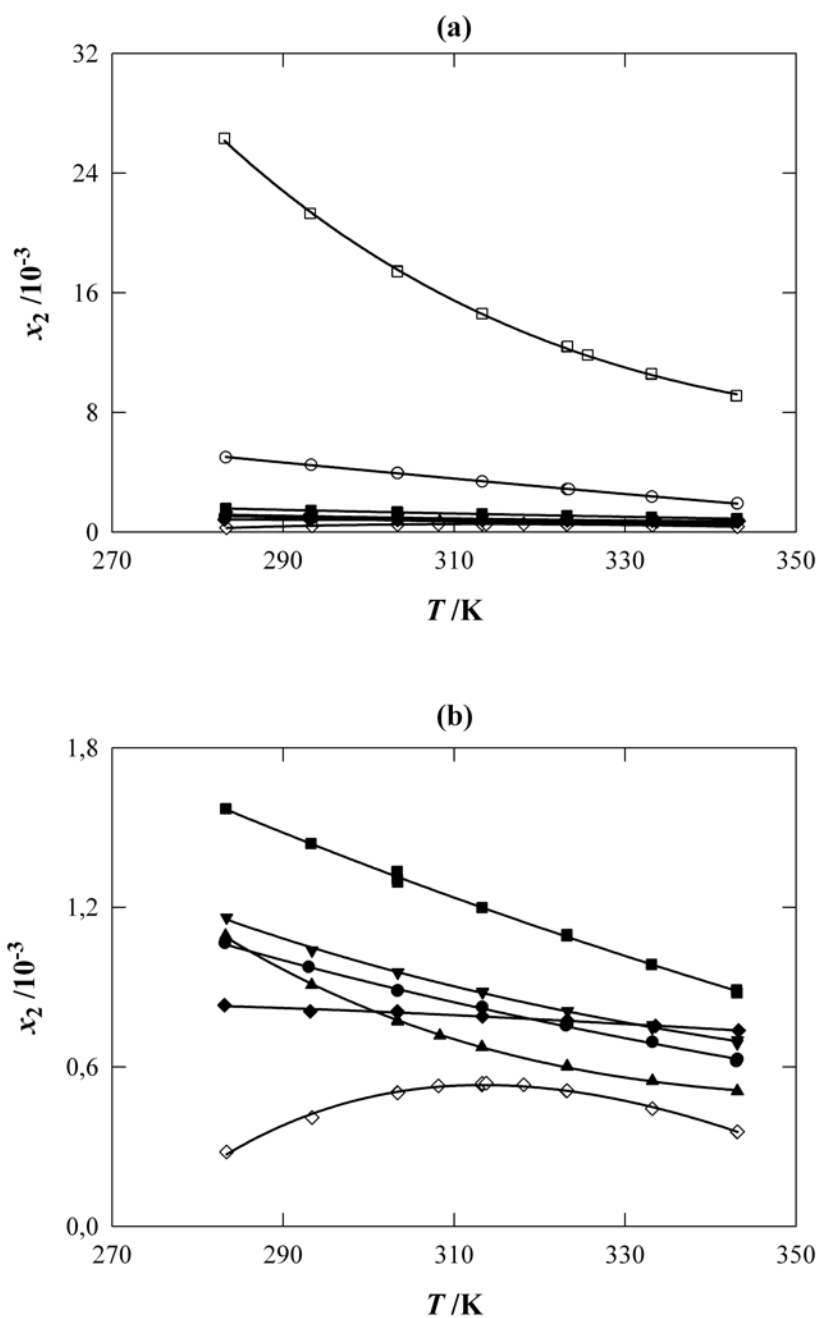


FIG. 3.4 – Solubilité de gaz dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ exprimée en fraction molaire en fonction de la température. \square : CO₂; \circ : C₂H₆; \blacksquare : CH₄; \bullet : O₂; \blacktriangle : N₂; \diamond : H₂; \blacktriangledown : Ar; \blacklozenge : CO. Les lignes représentent les fractions molaires recalculées à partir des paramètres présentés dans le Tableau 3.4. Le graphique (b) représente un zoom permettant de comparer les solubilités des six gaz les moins solubles dans ce liquide ionique.

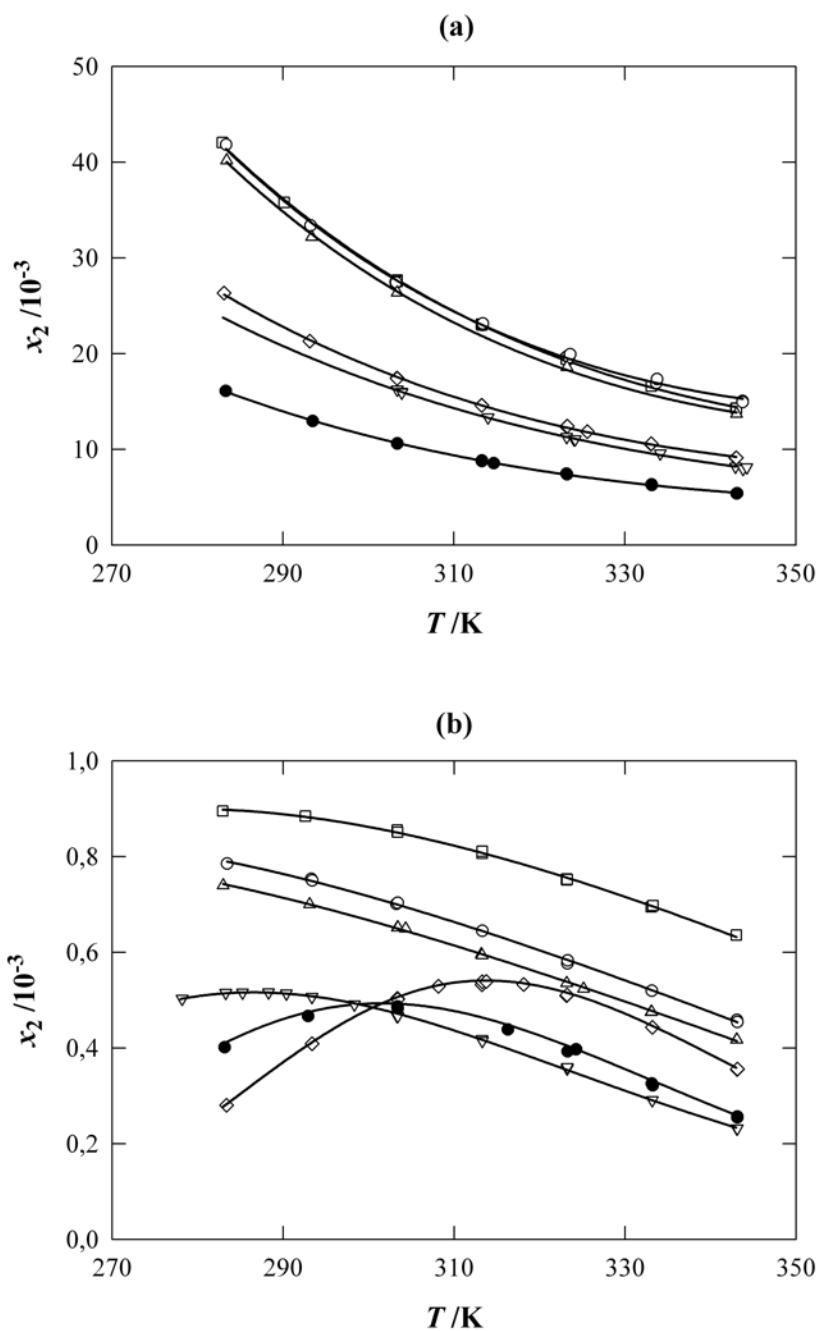


FIG. 3.5 – Solubilité du dioxyde de carbone (a) et de l'hydrogène (b) dans : le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$: \circ ; le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$: Δ ; le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$: \square ; le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$: \diamond ; le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$: ∇ ; et le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$: \bullet ; exprimée en fraction molaire en fonction de la température. Les lignes représentent les fractions molaires recalculées à partir des paramètres présentés dans les Tableaux 3.4 et 3.5.

Les Figures 3.3 et 3.4 représentent les résultats pour la solubilité des gaz dans les liquides ioniques $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$. Le premier (a) représente la gamme de fraction molaire des huit gaz étudiés en fonction de la fraction molaire. Le second (b) représente les valeurs expérimentales obtenues pour les six gaz les moins solubles dans les deux cas (méthane, oxygène, azote, argon, monoxyde de carbone et hydrogène). A partir de ces résultats, nous pouvons remarquer que le dioxyde de carbone est le gaz le plus soluble suivi de l'éthane (qui est approximativement quatre fois moins soluble que le dioxyde de carbone) et des six autres gaz. Dans les graphiques (b) des Figures 3.3 et 3.4, nous remarquons que dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, les gaz les moins solubles ne se comportent pas de la même manière. Les variations de la solubilité de gaz ne sont donc pas les mêmes suivant le système étudié.

La Figure 3.5 représente les résultats obtenus lors de l'étude de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans les liquides ioniques $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$. Nous avons séparé la Figure 3.5 en deux graphiques, le graphe (a) représente les résultats de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques étudiés, et le graphe (b), les valeurs obtenues lors de l'étude effectuée avec l'hydrogène. A partir de la Figure 3.5, il s'avère que le dioxyde de carbone est très nettement plus soluble que l'hydrogène dans les liquides ioniques étudiés, en effet dans certains cas, la fraction molaire du dioxyde de carbone est près de 50 fois plus importante que celle de l'hydrogène. De plus, l'hydrogène, à *contrario* du dioxyde de carbone, ne montre pas la même variation de solubilité avec la température suivant le liquide ionique utilisé.

A la vue des Figures 3.3, 3.4 et 3.5, la confrontation de nos résultats expérimentaux a été réalisée en suivant quatre approches. Dans chacune d'entre elles, nous voulons montrer l'influence du gaz, des ions constituant le liquide ionique et de la température sur la solubilité des gaz dans les liquides ioniques.

3.1.3.1 Influence du gaz et des ions constituant le liquide ionique sur la solubilité

Pour montrer l'influence du gaz et des ions sur la solubilité des gaz dans les liquides ioniques, nous avons tout d'abord fixé la température à 300 K et recalculé les fractions molaires du soluté dans la phase liquide pour une pression partielle de soluté de 0,1 MPa dans chacun des cas. Les Figures 3.6, 3.7 et 3.8 représentent les solubilités relatives à 300 K des différents gaz dans des liquides ioniques contenant respectivement l'anion Ntf_2^- , les cations $\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}^+$ et $\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}^+$.

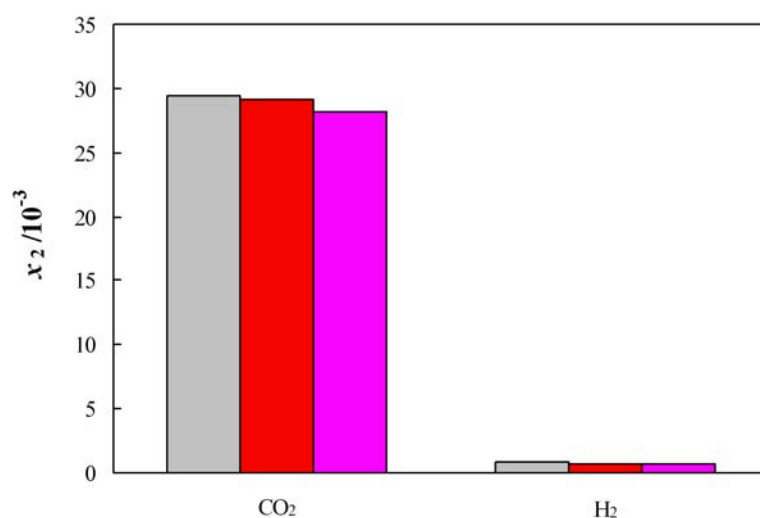


FIG. 3.6 – Influence du cation sur la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans les liquides ioniques constitués de l'anion Ntf_2^- et des cations $C_4C_1IM^+$ (rouge); $C_2C_1IM^+$ (violet); et N_{4111}^+ (gris); exprimée en fraction molaire à 300 K.

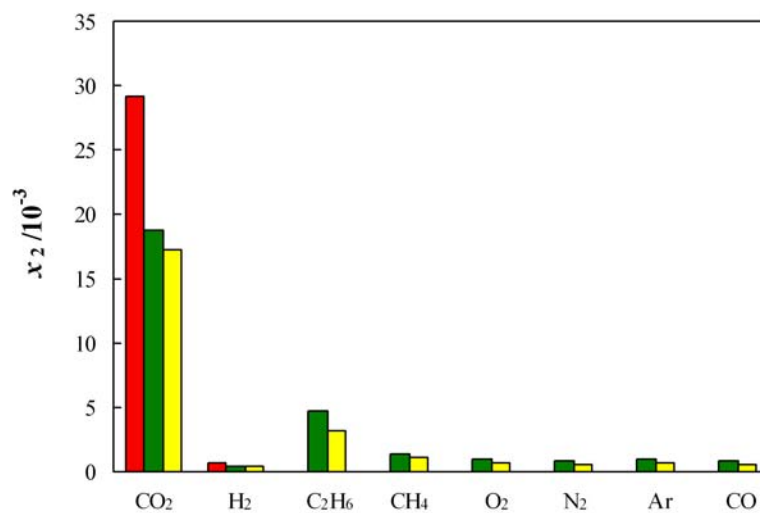


FIG. 3.7 – Influence de l'anion et du gaz sur la solubilité de gaz dans les liquides ioniques constitués du cation $C_4C_1IM^+$ et des anions Ntf_2^- (rouge); PF_6^- (vert) BF_4^- (jaune); exprimée en fraction molaire à 300 K.

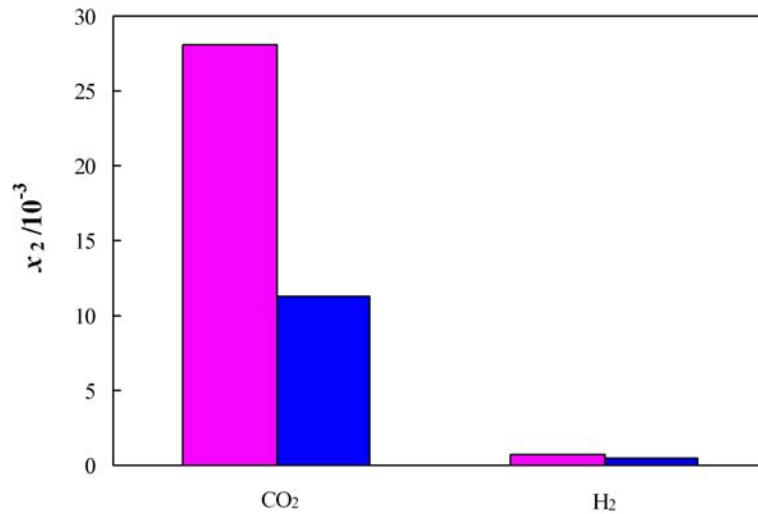


FIG. 3.8 – Influence de l'anion sur la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans les liquides ioniques constitués du cation $C_2C_1IM^+$ et des anions Ntf_2^- (violet); et $C_2SO_4^-$ (bleu); exprimée en fraction molaire à 300 K.

L'analyse des Figures 3.6, 3.7 et 3.8 permet de comparer les différents résultats obtenus pour l'étude de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques à 300 K. Dans chacun des liquides ioniques étudiés le dioxyde de carbone est nettement plus soluble que l'hydrogène. Par exemple, la fraction molaire du dioxyde de carbone est 40 fois plus importante que celle de l'hydrogène dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$. Ce résultat est en accord avec la littérature [85, 86, 165].

La Figure 3.7 permet de montrer que la structure du gaz a une grande incidence sur la solubilité dans les liquides ioniques. Un ordre de solubilité suivant le gaz sélectionné peut ainsi être établi pour les liquides $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$. Le dioxyde de carbone est le gaz le plus soluble dans ces liquides ioniques. A 300 K, les fractions molaires du dioxyde de carbone sont de $18,7 \times 10^{-3}$ et de $17,3 \times 10^{-3}$ respectivement dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$. Les sept autres gaz étudiés sont nettement moins solubles que le dioxyde de carbone dans ces deux liquides ioniques. Parmi ces sept gaz, l'ordre suivant a été établi reflétant les différences de fractions molaires des gaz dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ à 300 K (pour comparer ces gaz, nous avons utilisé cette nomenclature : \ggg très supérieur, $>$ supérieur et \geq supérieur ou égale). Les valeurs de fractions molaires en gaz reportées entre parenthèses sont celles obtenues dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ à 300 K :

$$x_{CO_2} (18,69 \times 10^{-3}) \ggg x_{C_2H_6} (4,690 \times 10^{-3}) \ggg x_{CH_4} (1,354 \times 10^{-3}) \ggg x_{Ar} (0,989 \times 10^{-3}) > x_{O_2} (0,917 \times 10^{-3}) > x_{N_2} (0,812 \times 10^{-3}) \geq x_{CO} (0,809 \times 10^{-3}) > x_{H_2} (0,480 \times 10^{-3}).$$

Cet ordre de solubilité par rapport au gaz est en accord avec la littérature [85, 86, 109, 140, 165, 166].

Les Figures 3.6, 3.7 et 3.8 montrent que la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sont beaucoup plus influencées par la nature de l'anion que par celle du cation. Pour les liquides ioniques étudiés, c'est donc plus l'anion qui détermine la solubilité des gaz, ce qui est en accord avec les travaux des groupes de Brennecke [85, 162] et de DePaoli [152]. Ainsi pour les six liquides ioniques étudiés, nous pouvons conclure que la solubilité du dioxyde de carbone à 300 K suit cet ordre :

$$\begin{aligned}
 x_{CO_2}^{[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-} (29,47 \times 10^{-3}) &\geq x_{CO_2}^{[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-} (29,21 \times 10^{-3}) \geq x_{CO_2}^{[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-} (28,14 \times 10^{-3}) \\
 \gg x_{CO_2}^{[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-} (18,69 \times 10^{-3}) &\geq x_{CO_2}^{[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-} (17,25 \times 10^{-3}) \gg x_{CO_2}^{[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-} (11,29 \times 10^{-3}).
 \end{aligned}$$

Cet ordre de solubilité de gaz dans les liquides ioniques par rapport aux ions les constituant est en accord avec la littérature [85, 140, 152, 154, 165]. Cet ordre ne change pas si on fait varier la température. Cependant ce n'est pas le cas pour les gaz moins solubles, tels que le méthane, l'oxygène, l'argon, l'azote, le monoxyde de carbone et l'hydrogène, qui ont un comportement différent selon la température et le liquide ionique choisi.

3.1.3.2 Influence de la température sur la solubilité des gaz dans les liquides ioniques

A la vue de la précision des résultats expérimentaux de solubilité dans les Tableaux 3.4 et 3.5, les paramètres des équations de corrélations obtenus permettent également de calculer, à partir des équations 3.13, 3.14 et 3.15, les propriétés de solvation en fonction de la température. Ces données sont fournies dans l'Annexe C.2. Afin de présenter ces résultats, nous avons représenté pour chacun des liquides ioniques, les énergies de Gibbs de solvation ($\Delta G_{solv.}^\infty$) suivant les systèmes étudiés. Ces énergies en fonction de la température pour les huit gaz dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ et dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ sont représentées dans la Figure 3.9. Les énergies de Gibbs de solvation pour les six liquides ioniques étudiés avec le dioxyde de carbone et avec l'hydrogène sont représentées en fonction de la température dans la Figure 3.10.

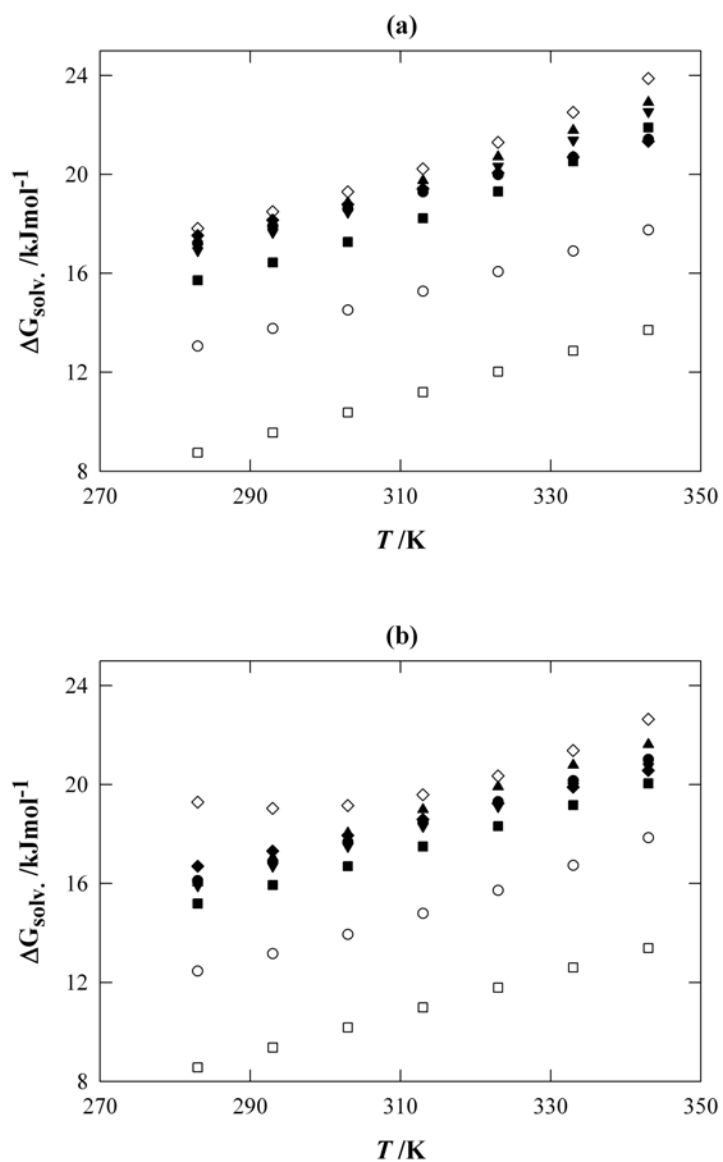


FIG. 3.9 – Energies de Gibbs de solvation ($\Delta G_{solv.}^{\infty}$) des huit gaz étudiés dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ (a) et dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ (b) en fonction de la température. \square : CO_2 ; \circ : C_2H_6 ; \blacksquare : CH_4 ; \bullet : O_2 ; \blacktriangle : N_2 ; \diamond : H_2 ; \blacktriangledown : Ar ; \blacklozenge : CO .

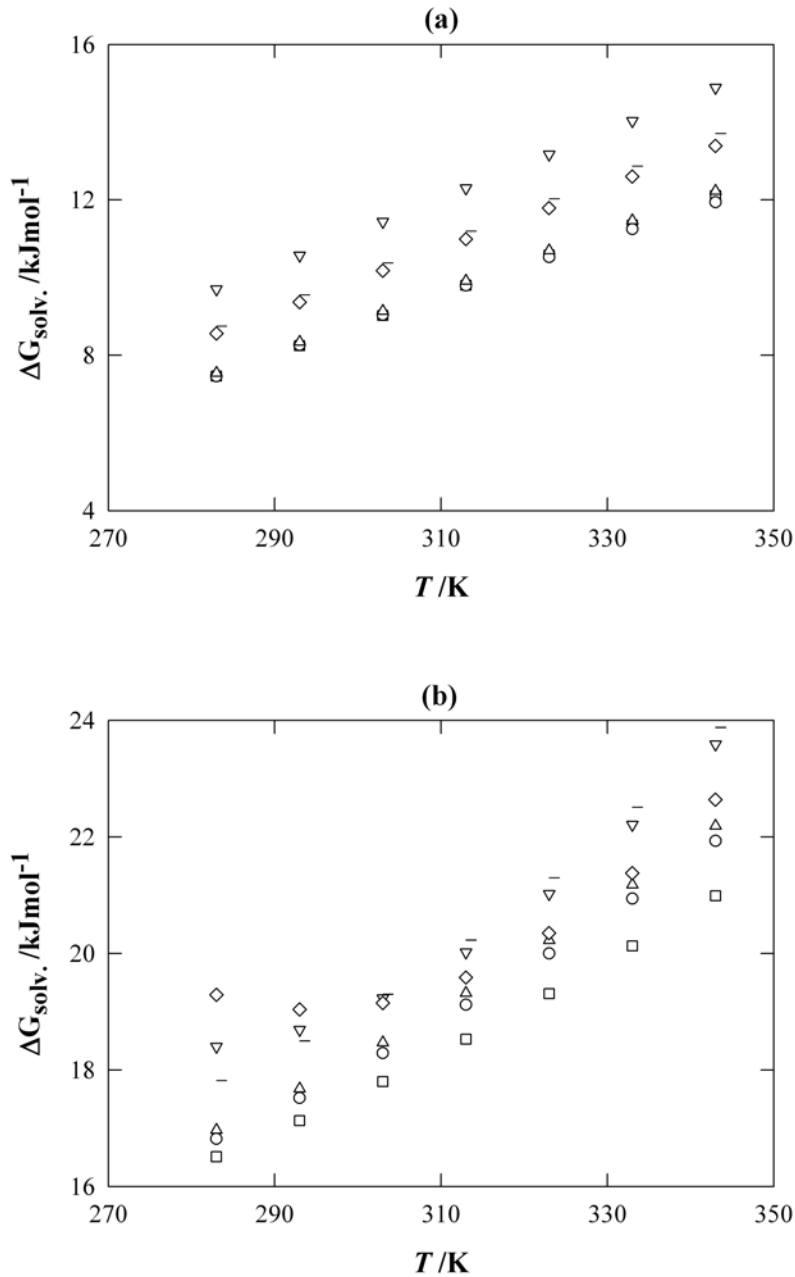


FIG. 3.10 – Energies de Gibbs de solvation ($\Delta G_{\text{solv.}}^{\infty}$) du dioxyde de carbone (a) et de l'hydrogène (b) dans les liquides ioniques étudiés en fonction de la température. - : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{BF}_4]^-$; \diamond : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{PF}_6]^-$; ∇ : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{C}_2\text{SO}_4]^-$; \triangle : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$; \circ : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$; \square : $[\text{N}_{4111}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$.

Comme les énergies de Gibbs de solvation sont inversement proportionnelles aux logarithmes des fractions molaires de chacun des systèmes étudiés, l'ensemble des variations avec la température sont conformes à celles obtenues précédemment dans les Figures 3.3, 3.4 et 3.5. L'intérêt de représenter ces énergies de Gibbs est d'une part de juger la précision de nos mesures et d'autre part d'accéder aux enthalpies et aux entropies de solvation en fonction

de la température. Ces propriétés de solvation sont fournies en Annexe C.2. Afin de pouvoir discuter les variations avec la température des solubilités des gaz, nous avons reporté les enthalpies et les entropies de solvation calculées pour les liquides ioniques étudiés avec l'hydrogène et le dioxyde de carbone dans la Figure 3.11.

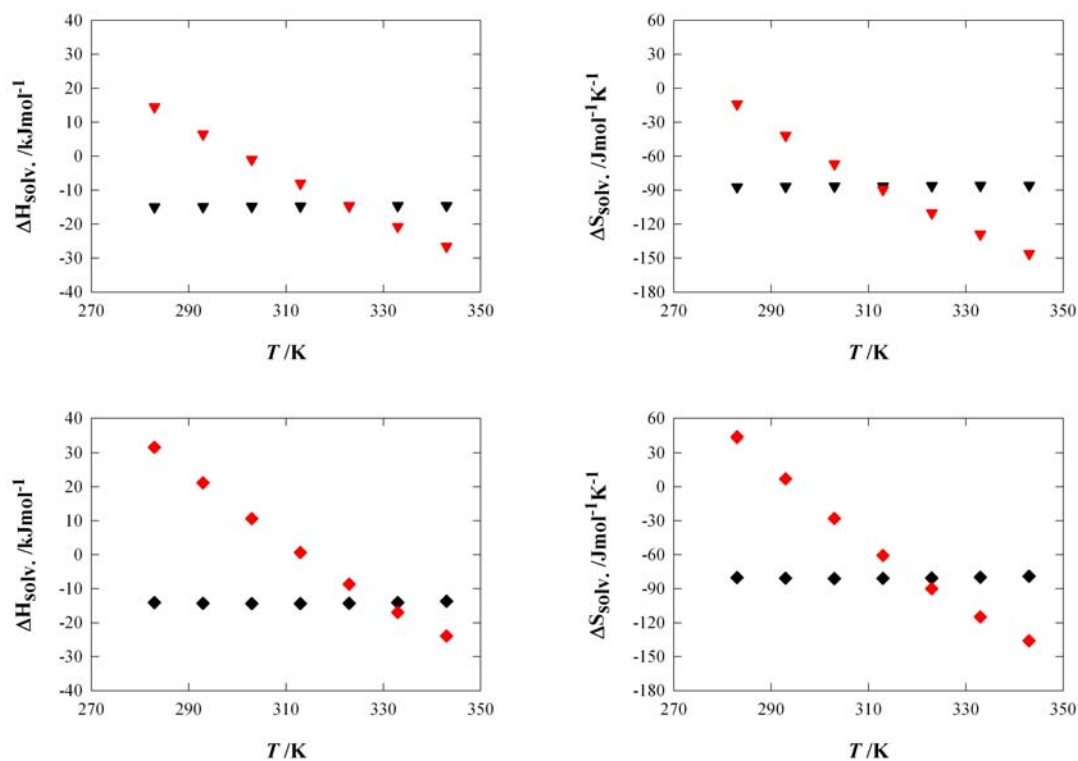


FIG. 3.11 – Enthalpies (à gauche : $\Delta H_{solv.}^{\infty}$) et entropies (à droite : $\Delta S_{solv.}^{\infty}$) de solvation du dioxyde de carbone (noir) et de l'hydrogène (rouge) dans les liquides ioniques étudiés en fonction de la température. ∇ : $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$; \diamond : $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$; $-$: $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$; \square : $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$; \circ : $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$; \triangle : $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

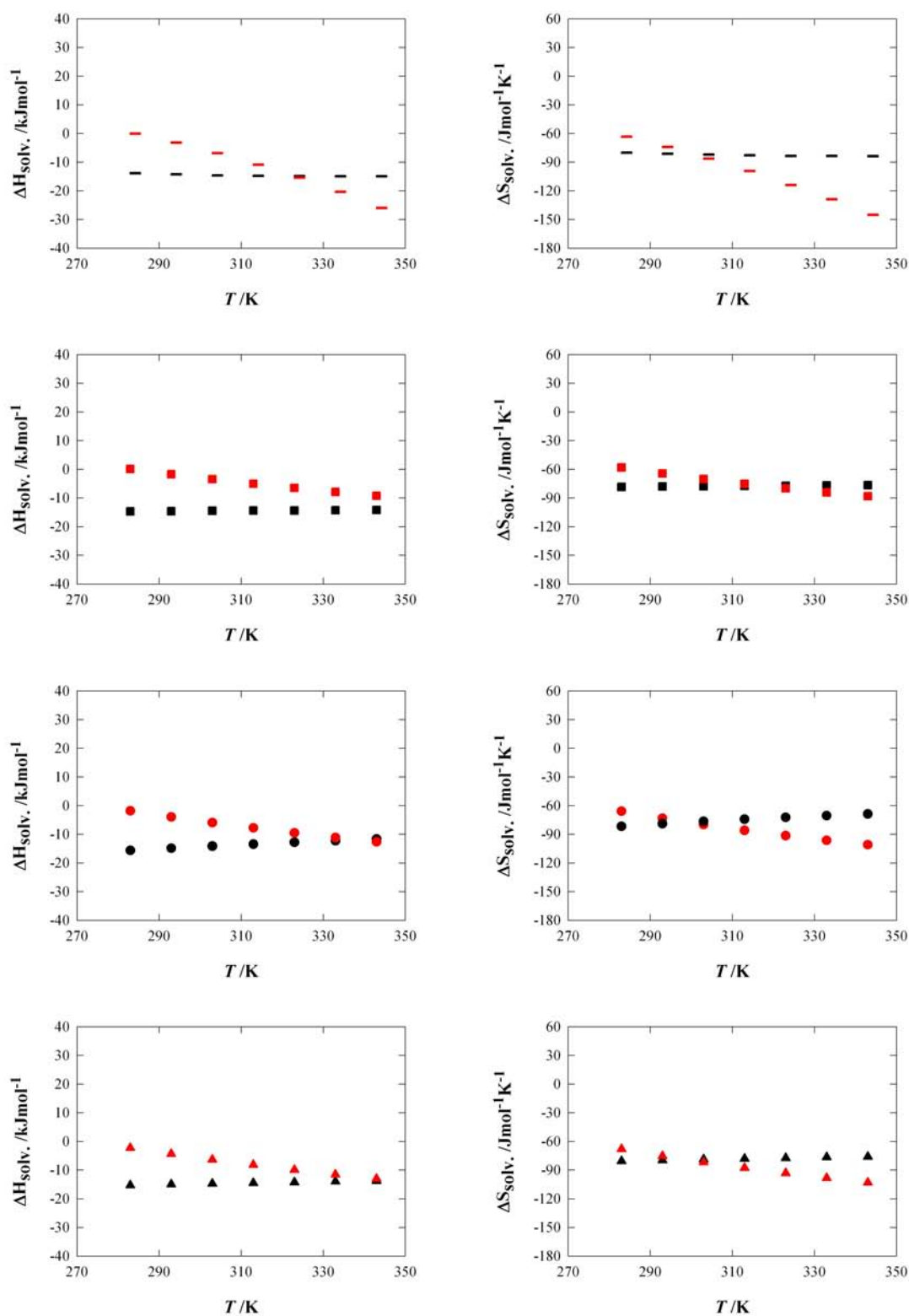


FIG. 3.11 – Enthalpies (à gauche : $\Delta H_{\text{solv.}}^{\infty}$) et entropies (à droite : $\Delta S_{\text{solv.}}^{\infty}$) de solvation du dioxyde de carbone (noir) et de l'hydrogène (rouge) dans les liquides ioniques étudiés en fonction de la température. ∇ : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$; \diamond : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$; $-$: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$; \square : $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; \circ : $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$; \triangle : $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$.

A partir des données pour les propriétés de solvatation, nous remarquons qu'excepté pour le cas de l'hydrogène dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et pour le cas du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$, tous les gaz ont des enthalpies de solvatation négatives correspondant à un processus exothermique de solvatation. En particulier, dans le cas de l'oxygène et de l'argon, nous pouvons remarquer que leurs solubilités diminuent avec la température (processus exothermique de solvatation) dans les liquides ioniques étudiés. Cependant, certains auteurs ont obtenu des variations des constantes de Henry avec la température différentes selon le gaz étudié. Par exemple, il a été reporté dans la littérature que la solubilité de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'argon augmentent avec la température dans ces liquides ioniques [12, 85, 86, 88, 109, 154, 155, 160, 161, 166]. Des études menées par simulation moléculaire réalisées au LTSP [178, 179] et par différents groupes [162, 180, 181, 182, 183] retrouvent l'ordre de grandeur de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques étudiés durant ce travail. De plus, les simulations effectuées au LTSP ont montré que la solubilité de l'oxygène et de l'argon dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ diminuent avec la température, ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de cette étude.

La Figure 3.11 montre que dans chacun des liquides ioniques étudiés, le dioxyde de carbone se comporte de manière identique et présente une enthalpie de solvatation la plus négative à 283 K ($\sim -15 \text{ kJ mol}^{-1}$). De plus pour chacun des liquides ioniques, le dioxyde de carbone présente une entropie de solvatation constante avec la température ($\sim -80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). L'enthalpie et l'entropie de solvatation de l'hydrogène varient différemment selon les liquides ioniques, dans le cas du $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et du $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$, elles changent de signe, ce qui correspond à un minimum de solubilité de ce gaz dans ces deux systèmes. Ceci a été observé expérimentalement.

Pour les quatre autres liquides ioniques étudiés, l'enthalpie et l'entropie de solvatation de l'hydrogène varient plus significativement avec la température et s'annulent presque à 283 K dans les liquides ioniques $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^-$.

L'analyse des propriétés de solvatation pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ listées dans l'Annexe C.2 permet de constater que les gaz peuvent avoir des grandeurs de solvatation légèrement différentes. Même pour des liquides ioniques très similaires, des différences ont été observées. Pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$, tous les gaz présentent des processus exothermiques avec des enthalpies de solvatation de l'ordre de la dizaine de kJ mol^{-1} . L'enthalpie de solvatation est constante avec la température exceptée pour le méthane, l'azote, l'argon et l'hydrogène. Il a été observé dans ce liquide ionique que les entropies de solvatation du dioxyde de carbone, de l'oxygène, de l'éthane, du monoxyde de carbone sont constantes avec la température. Ces entropies sont comprises entre -60 et $-90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ selon le gaz. Pour les autres gaz, il a été observé, dans ce liquide ionique, de fortes variations, avec la température, de l'entropie de solvatation pouvant varier de -60 à -150 J mol^{-1} de 283 à

343 K.

Pour le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, tous les gaz sauf l'hydrogène présentent des processus exothermiques avec des enthalpies de solvation comprises entre -1 et -20 kJ mol^{-1} . De 283 à 343 K, l'enthalpie de solvation est considérée constante dans le cas du dioxyde de carbone (~ 14 kJ mol^{-1}), du monoxyde de carbone (~ 1 kJ mol^{-1}), de l'argon (~ 7 kJ mol^{-1}), du méthane (~ 8 kJ mol^{-1}) et de l'oxygène (~ 7 kJ mol^{-1}). Sur cette gamme de température, elle semble augmenter avec la température dans le cas de l'azote (de -13 à -6 kJ mol^{-1} de 283 à 343 K). Elle diminue fortement pour l'hydrogène (cf. Figure 3.11), moins significativement avec l'éthane (de -6 à -22 kJ mol^{-1}) de 283 à 343 K. Pour chaque gaz dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, l'influence de la température sur l'entropie de solvation est la même que celle observée avec l'enthalpie de solvation. L'entropie pour chaque gaz est négative (entre -70 et -110 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ selon le gaz) sauf dans le cas de l'hydrogène (c.f. Figure 3.11).

Avec l'ensemble des observations faites à partir des résultats obtenus, nous pouvons clairement dire que la solubilité des gaz dépend essentiellement de la nature du gaz et de l'anion constituant le liquide ionique. Les gaz étudiés sont respectivement plus et respectivement moins solubles dans les liquides ioniques étudiés contenant les anions Ntf_2^- et C_2SO_4^- . Même si encore peu d'études expérimentales sont disponibles avec ces liquides ioniques en fonction de la température, la compilation de l'ensemble des données disponibles dans la littérature est en accord avec cette conclusion [12, 85, 140, 149, 152, 162, 170].

3.1.4 Discussion

Afin de juger l'exactitude de nos résultats, il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec les systèmes contenant le plus de données expérimentales présentes dans la littérature. Il a été décidé de faire cette analyse pour la solubilité du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$ et dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$, car c'est pour ces systèmes qu'une plus grande variété de données existe actuellement. Le manque de données de solubilité de gaz dans les liquides ioniques traduit à la fois la nouveauté de ces liquides et la difficulté des mesures en particulier pour les gaz peu solubles comme le monoxyde de carbone ou l'hydrogène. Dans les Figures 3.12 et 3.13, les déviations des valeurs par rapport à la corrélation des constantes de Henry de ce travail (c.f. Tableau 3.4) sont représentées avec :

$$\delta = 100 \frac{K_H^{\text{lit.}} - K_H^{\text{cal.}}}{K_H^{\text{cal.}}} \quad (3.16)$$

où $K_H^{\text{cal.}}$ et $K_H^{\text{lit.}}$ sont respectivement nos valeurs pour les constantes de Henry et celles de la littérature.

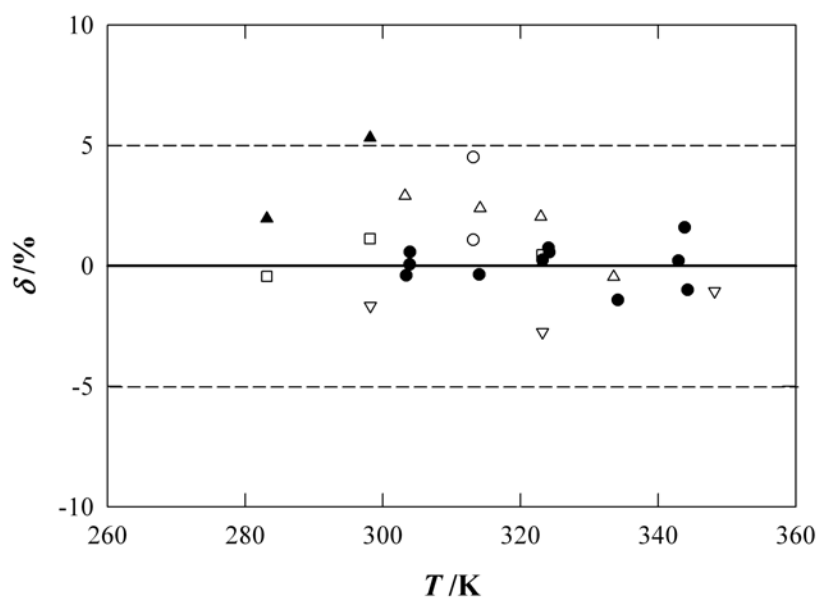


FIG. 3.12 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la solubilité du dioxyde de carbone dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la température. \triangle : Kroon et al. [163]; \square : Cadena et al. [162]; ∇ : Shiflett et al. [104, 159]; \blacktriangle : Anthony et al. [85]; \circ : Camper et al. [167, 168, 140]; \bullet : Ce travail [172]. La ligne de base correspond aux constantes de Henry calculées à partir du Tableau 3.4.

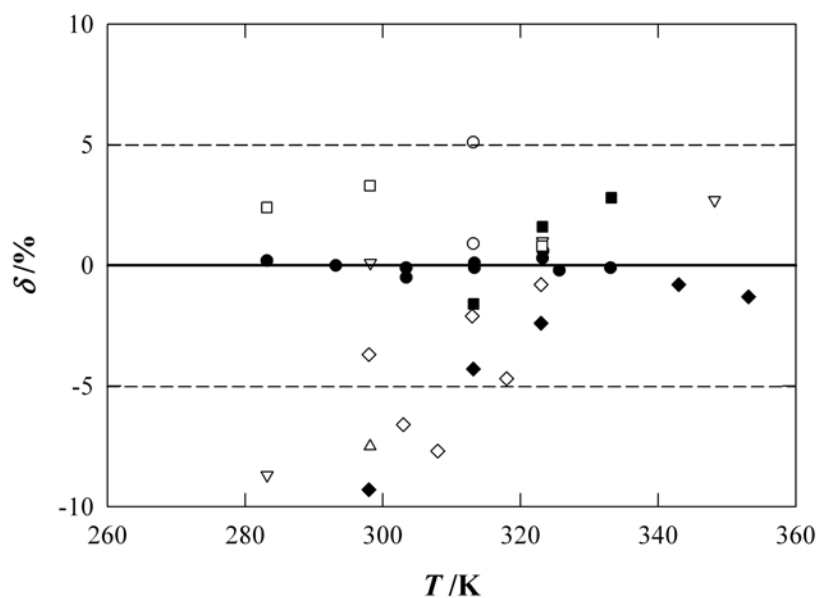


FIG. 3.13 – Comparaison de nos mesures avec la littérature de la solubilité du dioxyde de carbone dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ en fonction de la température. \blacklozenge : Kamps et al. [165]; \triangle : Kim et al. [128]; \square : Cadena et al. [162] et Anthony et al. [85]; ∇ : Shiflett et al. [104, 159]; \diamond : Zhang et al. [157]; \blacksquare : Liu et al. [135]; \circ : Camper et al. [167, 168, 140]; \bullet : Ce travail [173]. La ligne de base correspond aux constantes de Henry calculées à partir du Tableau 3.4.

A partir de ces deux représentations graphiques, nous pouvons remarquer que la plupart des valeurs obtenues dans la littérature sont en accord avec celles obtenues lors de cette étude à $\pm 5\%$ près. Les déviations obtenues entre les résultats expérimentaux obtenus et les lignes de bases, qui représentent les fonctions de corrélation des constantes de Henry en fonction de la température (cf. Tableau 3.4), témoignent de la précision de ce travail.

Pour l'étude de la constante de Henry du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$, la plus forte déviation a été obtenue avec celle de Kamps *et al.* à 293 K [165] (valeurs inférieures aux nôtres de 9%). Cependant, dans leurs travaux, il est stipulé que la précision de leur constante de Henry pour cette température est de $\pm 5\%$ ce qui permet d'expliquer en grande partie la déviation obtenue avec cette valeur. Les valeurs reportées par Shiflett *et al.* [104, 159] à 283 K, par Kim *et al.* [128] à 293 K et par Zhang *et al.* [157] à 303 et 308 K présentent toutes de fortes déviations par rapport à nos valeurs de constantes de Henry. Etant donné que ces valeurs ont été obtenues après avoir extrapolé leurs données expérimentales en fonction de la pression le long des isothermes et vues les différentes valeurs obtenues lors de ce travail et collectées dans la littérature, ces valeurs peuvent être écartées.

Les autres valeurs non représentées dans ces figures ont été écartées soit parce que les différents auteurs ont remesuré leurs valeurs de solubilité, c'est le cas du groupe de Brennecke [12, 85, 154, 160, 161, 162] et des mesures effectuées au LTSP [88, 155, 172, 173], soit parce que les valeurs de la littérature présentaient des déviations incohérentes par rapport à celles obtenues lors de cette étude [170].

A partir des Figures 3.12 et 3.13 et des commentaires précédents, nous pouvons donc estimer que nos résultats sont fournis avec une précision de $\pm 1\%$ et une exactitude de $\pm 5\%$.

Afin de juger le véritable potentiel des liquides ioniques en vue de leurs utilisations dans les technologies propres, il est intéressant de comparer les solubilités de gaz dans ces liquides et dans des solvants très souvent employés dans les technologies existantes. Nous avons reporté dans le Tableau 3.6, les valeurs de la solubilité de différents gaz, exprimées en fractions molaires calculées à $p^\circ = 0,1\text{MPa}$, pour différentes espèces moléculaires fréquemment utilisées dans l'industrie et pour différents liquides ioniques.

TAB. 3.6 – Solubilité des gaz, exprimée en fraction molaire, dans des liquides ioniques, dans différents solvants organiques et dans l'eau à 298,15 K.

		$10^4 x_{gaz}$ [184, 185]				
gaz	Eau	Heptane	Cyclohexane	Benzène	Ethanol	Acetone
CO ₂	6,111	120,2	76,00	97,30	63,66	185,3
C ₂ H ₆	0,3345	319,6	235,9	148,7	68,37	96,29
CH ₄	0,2507	34,53	32,75	20,77	12,80	18,35
O ₂	0,2298	21,66	12,48	8,165	5,841	8,383
N ₂	0,1173	13,54	7,610	4,461	3,593	5,395
H ₂	0,1413	6,859	4,142	2,580	2,067	2,996
Ar	0,2516	24,87	14,80	8,815	6,231	9,067
CO	0,1724	17,24	9,910	6,680	4,843	7,719

		$10^4 x_{gaz}$				
gaz	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [BF ₄] ⁻	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [C ₂ SO ₄] ⁻
CO ₂	179,0	193,7	303,1	292,6	305,0	117,1
C ₂ H ₆	33,20	48,11	103,1 ¹	60,42 ²	-	-
CH ₄	11,20	13,77	-	-	-	-
O ₂	6,325	9,316	-	-	-	-
N ₂	5,871	8,356	-	-	-	-
H ₂	4,939	4,633	7,331	6,835	8,725	4,744
Ar	6,964	10,05	-	-	-	-
CO	5,784	8,116	10,53 ³	8,475 ³	-	-

¹ : Anthony <i>et al.</i> [85]	² : Camper <i>et al.</i> [168]	³ : Dyson <i>et al.</i> [150]
---	---	--

Il est observé que la solubilité des gaz dans les liquides ioniques est, similaire pour la plupart des cas étudiés, à celle dans les solvants organiques couramment utilisés, et plus élevée que celle dans l'eau. Il semblerait que, du point de vue de la solubilité des gaz, les liquides ioniques peuvent être utilisés comme solvants alternatifs aux solvants organiques (notamment aux solvants organiques polaires) avec l'avantage de l'absence de solvant dans la phase vapeur et de la large plage liquide utilisable.

Quelques relations entre la solubilité des gaz et les interactions gaz-liquide ionique ont déjà pu être établies par différents auteurs [162, 178, 181]. Par exemple, la solubilité importante du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques a pu être expliquée par l'importance

des interactions électrostatiques soluté-solvant à l'aide de la simulation moléculaire. L'importance des interactions électrostatiques semble moins significative pour des gaz présentant des moments quadrupolaires plus faibles comme l'azote (Tableau 3.7).

La solubilité relativement élevée des gaz apolaires tels que l'éthane (mesuré dans ce travail) ou même le butane [186] semble plus difficile à expliquer. Elle serait compatible avec l'existence de microphases polaires et apolaires au sein du liquide ionique [139], (discutée dans la Section 2.2 d'après les travaux de Canongia Lopes et Pádua), qui permettrait d'expliquer le fait que les liquides ioniques peuvent dissoudre des gaz polaires et apolaires.

Pour les gaz moins solubles, la différence de solubilité peut être explicitée également par la polarisabilité des solutés gazeux. Les valeurs des polarisabilités, des moments dipolaires et quadrupolaires pour les gaz étudiés sont reportées dans le Tableau 3.7.

TAB. 3.7 – *Polarisabilité : α , moments dipolaires : μ et moments quadrupolaires : Q des gaz étudiés [144].*

gaz	$10^{24} \alpha / \text{cm}^3$	$10^{18} \mu / \text{esu cm}$	$10^{26} Q / \text{esu cm}^2$
CO ₂	2,64	0	4,3
C ₂ H ₆	4,50	0	0,65
CH ₄	2,60	0	0
O ₂	1,58	0	0,40
N ₂	1,74	0	1,4
H ₂	0,806	0	0,64
Ar	1,64	0	0,40
CO	1,95	0,1	2,5

A partir de ces données, il est possible de montrer l'influence de la polarisabilité des gaz sur leur solubilité dans le liquide ionique [C₄C₁IM]⁺[PF₆]⁻ (Figure 3.14).

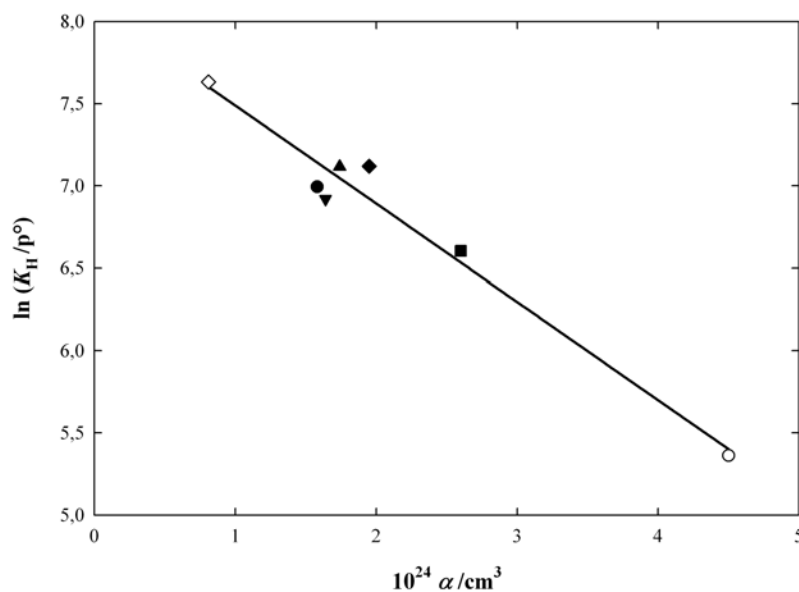


FIG. 3.14 – Relation entre la polarisabilité des gaz et leurs solubilités dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$.
 ○ : C_2H_6 ; ■ : CH_4 ; ◆ : CO ; ▲ : N_2 ; ▼ : Ar ; ● : O_2 ; ◇ : H_2 .

Cette figure montre que plus la polarisabilité d'un gaz est faible plus sa solubilité est faible, de plus, il est intéressant d'observer que la polarisabilité décrit plutôt bien la solubilité des gaz moins solubles que le dioxyde de carbone. Il semblerait donc que les forces de dispersions jouent un rôle non négligeable sur la solubilité de ces gaz dans les liquides ioniques. Par contre, la faible solubilité du monoxyde de carbone ne peut être expliquée, car cette molécule présente un moment dipolaire et un moment quadripolaire supérieur à celui de l'azote, ce qui laisserait penser, à première vue, que ce gaz serait plus soluble que les gaz apolaires.

3.2 Miscibilité liquide-liquide

3.2.1 Mélanges liquide ionique - liquide moléculaire

Pendant ce travail de thèse, la solubilité de solutés liquides dans les liquides ioniques a aussi été étudiée. Cette étude implique l'utilisation de techniques expérimentales différentes. Deux techniques ont été utilisées une au LTSP avec l'étude de la solubilité de l'eau dans le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et l'autre à l'Université de Rostock pour réaliser des études de miscibilité entre plusieurs alcools et le liquide ionique $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$.

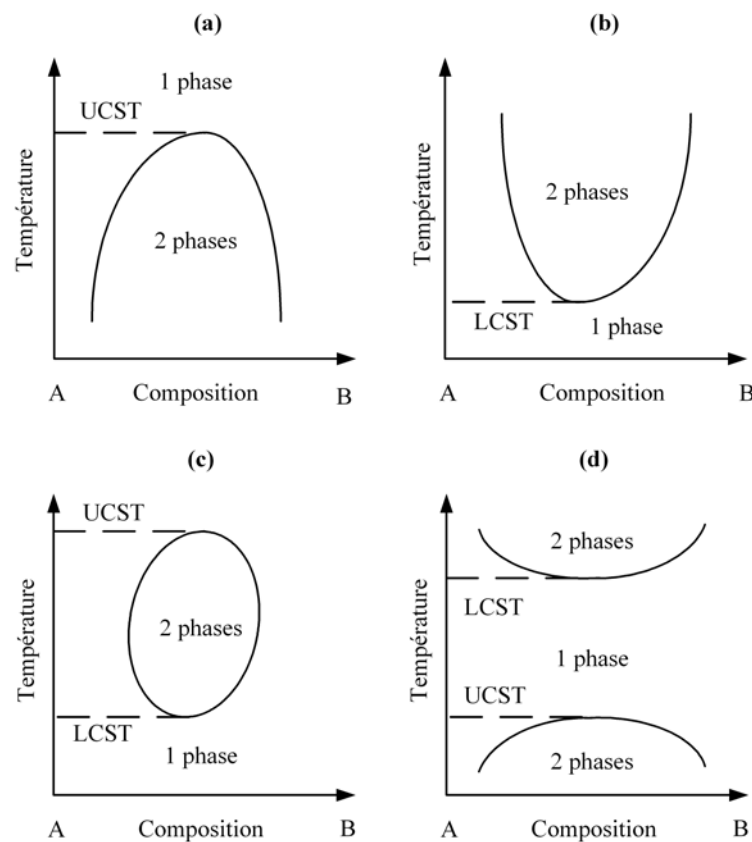


FIG. 3.15 – Courbe de miscibilité d'un mélange binaire : (a) cas d'une température critique supérieure (UCST); (b) cas d'une température critique inférieure (LCST); (c) cas de deux températures critiques (UCST > LCST) et (d) cas de deux températures critiques (LCST > UCST).

Les courbes de solubilité ou miscibilité liquide ionique - liquide moléculaire plus souvent observées présentent une température critique de solution supérieure (UCST pour l'anglais "Upper Critical Solution Temperature") [126, 187, 188, 190, 191, 192, 193, 194, 195], c'est-à-dire, une température à partir de laquelle les liquides sont miscibles en toutes compositions.

Dans ce cas, le diagramme de solubilité liquide-liquide est celui présenté dans la Figure

3.15 (a). Les autres comportements possibles sont représentés dans les diagrammes (b), (c) et (d) de la Figure 3.15. Dans (b) une température critique de solution inférieure (LCST pour l'anglais "Lower Critical Solution Temperature") est observée c'est à dire qu'en dessous de cette température, il y a une zone d'équilibre liquide-liquide pour certaines compositions du mélange. Dans les cas (c) et (d), les deux températures critiques existent.

Pour déterminer expérimentalement la miscibilité liquide ionique - liquide moléculaire, deux types de méthodes synthétiques peuvent être utilisées. Le premier type est basé sur des observations néphélométriques. La néphélométrie est un procédé de mesure de la concentration d'une solution par comparaison de sa transparence avec celle d'une préparation étalon. La détection peut être visuelle [194], ou assistée par des rayons LASER [187].

Un autre type des méthodes synthétiques utilisé pour l'étude des équilibres liquide-liquide sont les appareils de mesures pVT , et plus particulièrement des méthodes à volume constant NVT (c.f. section 3.1). Des séries de mesures d'équilibres liquide-vapeur, pour différentes compositions de mélanges, ont été réalisées dans le but d'obtenir d'une part les pressions de vapeurs saturantes de chaque mélange, et d'autre part les diagrammes de phases ($T-x$ et $p-x$) [90].

Nous avons utilisé ces deux types de méthodes pour déterminer les propriétés d'équilibre entre phases de mélanges contenant des liquides ioniques.

3.2.2 Méthodes expérimentales utilisées

3.2.2.1 Dispositif néphélométrique

Le premier dispositif utilisé, pour l'étude de la miscibilité liquide-liquide, est basé sur une méthode néphélométrique avec une détection du changement du nombre de phase (point de trouble) effectué par des rayons LASER diffusés. Ce dispositif a été mis au point à l'Université de Rostock en Allemagne par le groupe du professeur A. Heintz [187]. Une représentation schématique de l'appareillage utilisé est fournie dans la Figure 3.16.

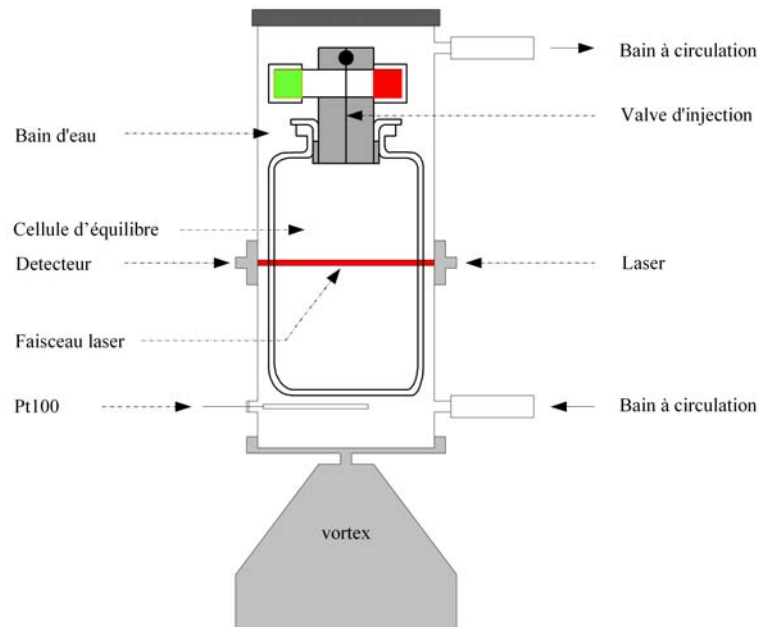


FIG. 3.16 – Appareil de mesure d'équilibre liquide-liquide basé sur la méthode synthétique - dispositif néphélométrique.

Ce dispositif expérimental est constitué d'une cellule d'équilibre, d'un LASER et d'un détecteur et permet de travailler sur une gamme de température comprise entre 283 et 353 K à pression atmosphérique. La cellule d'équilibre est équipée d'une vanne anti-retour pour éviter tout changement dans la composition du mélange induit par les phénomènes d'évaporation sélective. L'ensemble de la cellule d'équilibre est thermostaté à l'aide du bain à recirculation (Thermo Haake, P1-C25P, incertitude 0,01 K). La température est mesurée précisément à l'aide d'une sonde en platine de 100 Ω (Pt100, incertitude 0,5 K). Le LASER utilisé émet un faisceau de longueur d'onde de 635 nm dont la fréquence est modulable jusqu'à 25 kHz. Le signal est traité par le détecteur constitué de photodiodes avec un amplificateur intégré. L'intensité du signal et la température sont transmis directement vers un ordinateur.

Chaque mélange binaire est préparé en injectant dans la cellule d'équilibre des quantités parfaitement connues des deux composants. La composition du mélange est déterminée gravimétriquement, avec une incertitude sur la fraction massique qui est estimée inférieure à $\pm 2 \times 10^{-4}$ g. La vanne anti-retour de la cellule d'équilibre est alors fermée. La cellule d'équilibre est ensuite placée dans l'enceinte thermostatée. La solution est homogénéisée à l'aide d'un vortex (Vortex-Genie 2, Scientific Industrie). La température est tout d'abord augmentée jusqu'à ce que le système devienne monophasique. Elle est alors diminuée progressivement jusqu'à l'obtention d'une diminution de l'intensité du faisceau LASER reçu par le détecteur provoquée par la séparation des deux phases. La température du point de trouble du mélange est alors déterminée. L'exactitude dans la détermination des températures critiques de solution est estimée à ± 1 K.

3.2.2.2 Dispositif pVT

L'appareil développé au LTSP a été conçu pour déterminer la miscibilité, en fonction de la température comprise de 293 à 318 K, d'une espèce moléculaire (noté 1) partiellement miscible avec un liquide ionique (noté 2), à partir d'équilibres liquide-vapeur obtenus avec des mesures pVT .

Le principe de la mesure réside en la mise en contact, à température et volume constants, de quantités connues de liquide ionique et d'espèce moléculaire avec la mesure de la pression et de la température d'équilibre. A une température donnée et pour chaque composition, la pression d'équilibre change puis devient constante quand la composition de mélange correspond à une situation d'équilibre liquide-liquide-vapeur. Le principe de mesure est illustré dans la Figure 3.17.

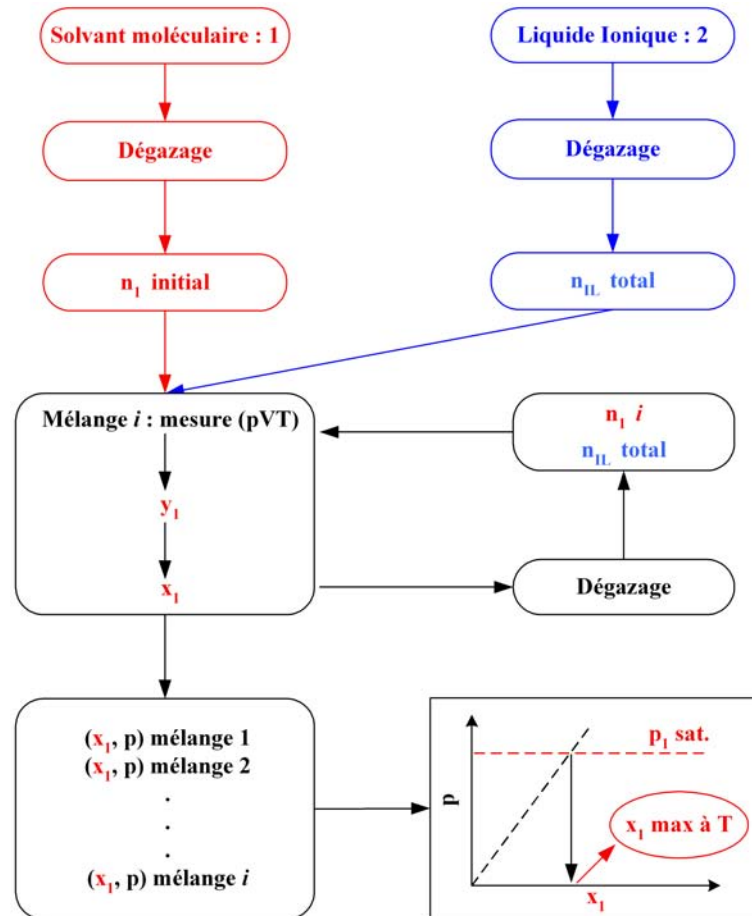


FIG. 3.17 – Schématisation du principe de mesure de la solubilité liquide-liquide par la méthode pVT .

L'installation expérimentale utilisée durant l'ensemble des mesures de miscibilité liquide-

liquide est représentée en Figure 3.18. Le dispositif expérimental est constitué d'une partie mesure, thermostatée, à l'intérieur de laquelle se fait la mise en contact des deux liquides et d'une partie permettant la mise sous vide de l'installation. Ces deux parties sont séparées par la vanne V3.

La partie mesure est constituée d'une cellule d'équilibre (CE), d'un manomètre à spirale de quartz (M) (Ruska, model 2465, incertitude $\pm 1 \times 10^{-5}$ bar), d'une vanne V1 et d'une connexion mobile C1. La vanne V1 permet d'isoler la cellule d'équilibre du reste de la partie de mesure. La connexion mobile C1 permet d'une part de pouvoir déplacer la cellule d'équilibre et d'autre part permet d'adapter un nouveau composant dans la partie de mesure. Cette condition est essentielle pour l'introduction dans la cellule d'équilibre de l'espèce moléculaire contenue dans le réservoir (BL). La géométrie de ce réservoir a été conçue d'une part pour permettre de dégazer une espèce moléculaire par des cycles successifs de congélation et décongélation sous vide, et d'autre part, pour permettre son transfert, par gravité, vers la cellule d'équilibre sous sa propre tension de vapeur.

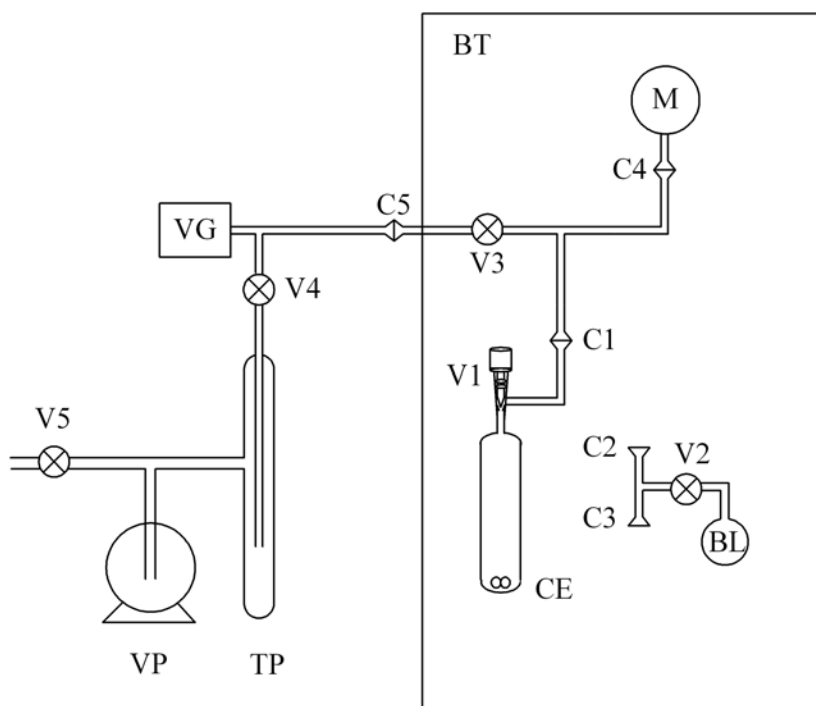


FIG. 3.18 – Dispositif expérimental de mesure de miscibilité liquide-liquide. BT : Enceinte thermostatée; VP : pompe à vide; TP : piège froid; VG : jauge Pirani; M : manomètre de précision; CE : cellule d'équilibre; V_i : vannes à piston; C_i : connexion rotulex; BL : Réservoir pour le liquide volatil dans cette position connecté en C1, le liquide peut être dégazé, en faisant une rotation de 180° , le liquide peut être introduit dans la cellule d'équilibre par gravité.

L'ensemble de la partie mesure est thermostaté dans une enceinte parfaitement isolée (BT) dont la température est maintenue constante (précision 0,01K) à l'aide d'un contrôleur PID et est mesurée précisément à l'aide d'une sonde en platine de 100 Ω (Hart Scientific model 1502A, USA ; calibrée au NIST, USA, avec une exactitude de $\pm 0,018$ K à 273,15 K).

Le volume de la cellule d'équilibre, préalablement étalonné par pesée avec de l'eau tridistillée et dégazée en fonction de la température, est de $(26,823 \pm 0,003)$ cm³ à 303,15 K avec un coefficient volumétrique d'expansivité thermique identique à celui du verre $\alpha = 2,76 \cdot 10^{-5}$ cm³ K⁻¹.

Le volume total de la partie de mesure, précisément déterminé par expansion volumique, est de $(59,812 \pm 0,012)$ cm³ à 303,15 K sa variation avec la température étant prise en compte par un coefficient d'expansion thermique α de $1,26 \cdot 10^{-4}$ cm³ K⁻¹ (déterminé expérimentalement).

La détermination de la miscibilité d'une espèce moléculaire partiellement miscible avec un liquide ionique s'effectue en plusieurs étapes. Chaque pesée a été effectuée dans une balance (Mettler modèle AE240) avec une incertitude de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g.

La première étape consiste à peser la cellule d'équilibre à vide (défectée par la sonde Pirani (P)), en vue de pouvoir déterminer précisément les quantités de liquide par double pesée. Ensuite, une quantité de liquide ionique est introduite dans la cellule d'équilibre. La cellule d'équilibre est alors connectée à la partie de mesure du dispositif expérimental au niveau de la connexion mobile C1. Le liquide ionique est séché et dégazé sous vide en suivant le protocole décrit dans la Section 1.4. La cellule d'équilibre est alors isolée du dispositif en fermant la vanne V1. Elle est ensuite déplacée et pesée pour connaître la quantité de liquide ionique introduite.

Un réservoir (BL) contenant une espèce moléculaire est connecté au niveau de la connexion C1. L'espèce moléculaire est dégazée par des cycles successifs de congélation et décongélation sous vide et transférée dans la cellule d'équilibre, sous sa propre tension de vapeur, par ouverture des vannes V2 et V1. La cellule d'équilibre est à nouveau isolée du dispositif par la fermeture de la vanne V1 et pesée pour connaître la composition du mélange. Pour chaque composition ainsi déterminée, la pression et la température sont enregistrées jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Pour cela, la cellule d'équilibre est connectée au système de mesure au niveau de C1 et la vanne V1 est ouverte après avoir fait le vide sur l'installation. Pour chaque composition, la fraction molaire de l'espèce moléculaire (x_1) est alors déterminée à la pression p d'équilibre pour une température T maintenue constante par un calcul itératif qui suppose la connaissance des propriétés de saturation des espèces pures. Pour chacune des isothermes étudiées, un diagramme (p, x_1) a été ainsi réalisé.

3.2.2.3 Systèmes étudiés

Les mesures de la miscibilité d'espèces moléculaires dans les liquides ioniques ont été réalisées sur différents systèmes. Pour cette étude trois alcools, l'eau et deux liquides ioniques ont été sélectionnés. Les mesures de la miscibilité de trois alcools avec le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ ont été réalisées avec la technique néphélométrique, et l'étude de la miscibilité de l'eau avec le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, avec la technique *pVT*.

Les caractéristiques des trois alcools utilisés sont indiquées dans le Tableau 3.8. Ces liquides n'ont subi aucune purification et leur pureté est celle donnée par le fournisseur.

TAB. 3.8 – *Caractéristiques des liquides étudiés.*

Liquide	Fournisseur	Pureté/mol %	Quantité d'eau* /ppm
Hexan-1-ol	Fluka	99,0	175
Hexan-1,2-diol	Fluka	99,0	215
Cyclohexanol	Fluka	99,7	165

* mesurée par titration Karl-Fischer.

L'eau est tridistillée à partir d'une cellule en quartz puis dégazée par des cycles successifs de congélation et décongélation sous vide.

Les trois alcools ont été sélectionnés pour fournir des informations visant à comprendre l'importance de la polarité, de la présence d'une seconde fonction alcool, et de l'influence de la géométrie des alcools qu'ils soient linéaires ou cycliques, sur les équilibres en différentes phases. L'importance de l'eau comme milieu réactionnel, solvant industriel et, d'un point de vue plus fondamental, comme liquide polaire avec de fortes interactions moléculaires spécifiques, a conduit à l'étude de sa miscibilité liquide-liquide dans des liquides ioniques.

3.2.3 Résultats et discussion

3.2.3.1 Miscibilité des alcools avec le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$

L'ensemble des résultats obtenus pour l'étude de la miscibilité des systèmes contenant les alcools sélectionnés [196] est fourni dans l'Annexe D.1. Pour les trois systèmes étudiés, les évolutions de la température de changement du nombre de phases avec les fractions massiques (w) et avec les fractions molaires (x) en liquide ionique sont respectivement représentées dans la Figure 3.19 (a) et (b).

Durant l'étude de la miscibilité des alcools dans le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$, deux séries de mesures ont été réalisées avec ce liquide ionique qui présentait des quantités d'eau diffé-

rentes déterminées par titration Karl-Fischer : (160 ± 30) ppm et (480 ± 50) ppm d'eau respectivement pour la première et la seconde série de mesures. Les différences entre les quantités d'eau mesurées en Allemagne et au LTSP (50 ± 5 ppm) avec ce même liquide ionique proviennent de la différence du conditionnement du liquide ionique.

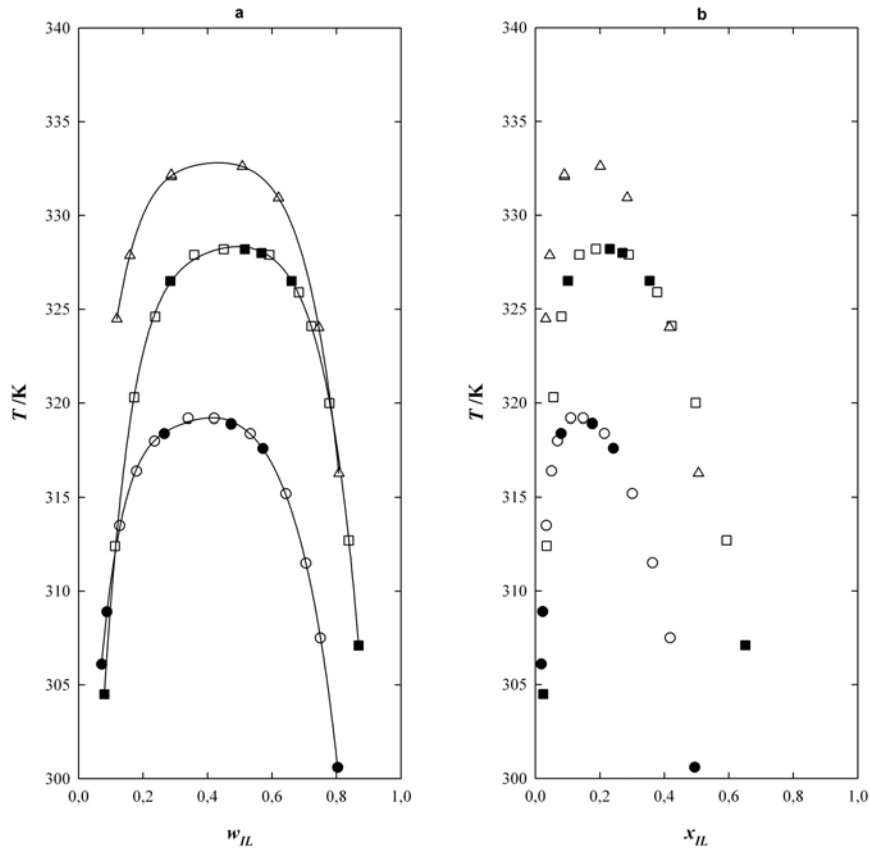


FIG. 3.19 – Températures de changement du nombre de phases en fonction de la fraction massique (a) et de la fraction molaire (b) en $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ des systèmes contenant le cyclohexanol (\bullet et \circ), le hexan-1,2-diol (\blacksquare et \square) et le hexan-1-ol (\triangle). Les symboles vides correspondent à la première série de mesure avec ce liquide ionique contenant 160 ppm d'eau et les pleins à la seconde série où ce liquide ionique contenait 480 ppm d'eau.

La différence des quantités d'eau dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ utilisé pour réaliser les deux séries de mesures n'affecte pas les résultats obtenus pour la solubilité des différents alcools dans le liquide ionique.

Pour ces trois systèmes étudiés, les diagrammes (T, x_{IL}) sont similaires et représentent des courbes de type parabolique comme il peut être observé dans la Figure 3.19. D'une manière générale, les trois systèmes binaires sont monophasiques à toutes compositions pour des températures supérieures à 335 K. Le point de température critique supérieure pour le

$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et l'hexan-1-ol est obtenu à 333,2 K pour une fraction molaire en liquide ionique de $w_{IL} = 0,43$ et une fraction molaire de $x_{IL} = 0,18$. Ce résultat est en accord avec les travaux de Crosthwaite *et al.* [188]. Pour le même liquide ionique avec le hexan-1,2-diol, l'UCST est de 328,2 K, pour $w_{IL} = 0,48$, et $x_{IL} = 0,19$. Finalement pour le même liquide ionique avec le cyclohexanol, l'UCST est de 319,2 K, pour $w_c = 0,40$, et $x_c = 0,13$.

L'analyse des résultats représentés dans la Figure 3.19 permet de dégager certaines conclusions. La température critique supérieure semble être plus élevée pour les alcools linéaires (moins élevée pour le diol) et pour des concentrations plus importantes en liquide ionique. Le domaine d'immiscibilité est moins élevé pour le cyclohexanol et dans le cas des alcools linéaires, moins important dans le cas du diol.

3.2.3.2 Miscibilité de l'eau avec le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$

Le système ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- + \text{H}_2\text{O}$) a été étudié à deux températures. Les résultats expérimentaux sont fournis dans l'Annexe D.2 et sont représentés dans la Figure 3.20 (a) et (b) respectivement pour les températures de 292,75 K et 303,20 K. Les masses volumiques de l'eau, et les pressions de vapeurs saturantes de l'eau ont été mesurées et vérifiées par rapport aux données de l'équation d'état de Wagner et Pruss [197] et permettent d'estimer la justesse des résultats. Les pressions de vapeurs saturantes pour ces deux isothermes sont mesurées avec une justesse de $\pm 0,06$ et $\pm 0,09\%$ respectivement pour 292,75 K et 303,20 K.

L'influence du volume molaire d'excès à 292,75 K a été estimée à partir de l'étude effectuée dans la section 2.1 pour chacun des mélanges à 293 K. Cette étude montre que les variations sur les fractions molaires x_{eau} sont inférieures d'un ordre de grandeur à la précision des résultats des fractions molaires x_{eau} qui est estimée à $\pm 1 \times 10^{-3}$. Le volume molaire d'excès n'affecte donc pas significativement les résultats obtenus et peut être négligé.

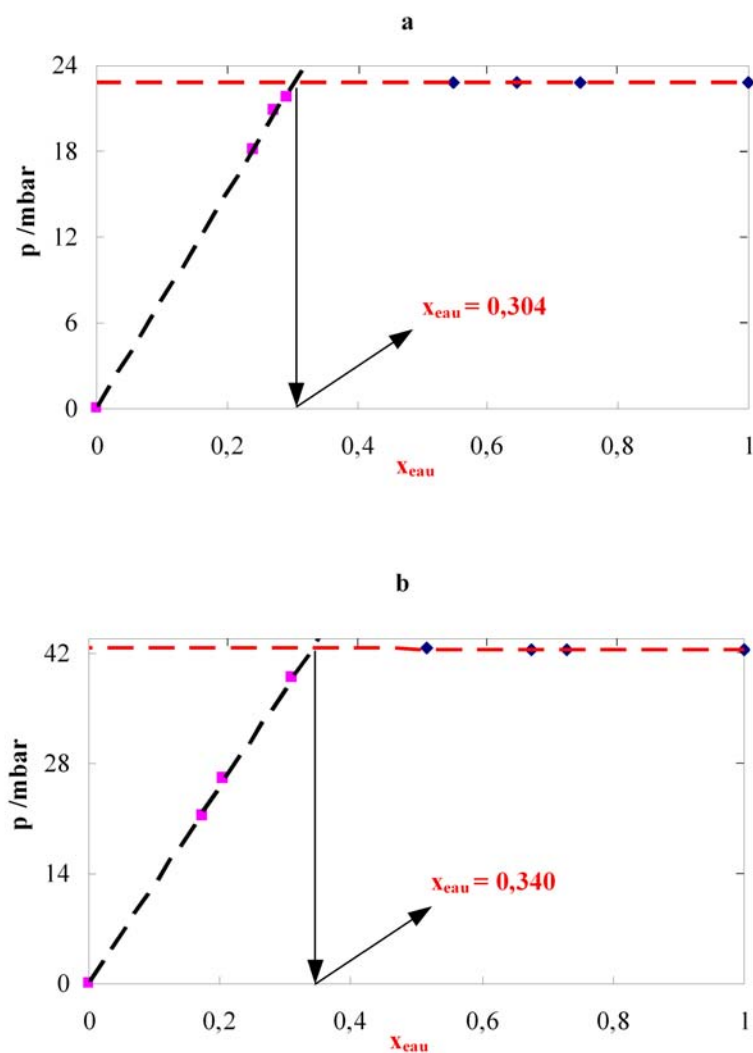


FIG. 3.20 – Diagrammes p - x pour l'eau dans le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ à $292,75 \text{ K}$ (a) et $303,20 \text{ K}$ (b). Les points d'intersections correspondent aux solubilités de l'eau dans le liquide ionique.

La valeur obtenue à $292,75 \text{ K}$ correspond bien à la valeur après saturation du liquide ionique avec l'eau à $293,15 \text{ K}$ mesurée par Karl-Fischer. L'ensemble des valeurs expérimentales mesurées durant ces travaux de thèse et celles de la littérature sont fournies dans le Tableau 3.9.

TAB. 3.9 – Maximum de miscibilité liquide-liquide pour le mélange ($[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^- + H_2O$) en fonction de la température.

Auteur	Référence	Technique	T /K	x_{eau}
Brennecke	[188]	Karl-Fischer	Ambiante	0,310
Bonhôte	[43]	Karl-Fischer	293,15	0,240
Heintz	[196]	Karl-Fischer	293,15	0,300
Gmehling	[90]	pVT	353,15	0,516
Ce Travail	[97]	Karl-Fischer	293,15	0,305
Ce Travail		pVT	292,75	0,304
Ce Travail		pVT	303,20	0,340

L'ensemble des données de la littérature est en accord pour la solubilité à 293 K sauf dans le cas de la référence [43]. Dans la Figure 3.21, une partie du diagramme $T-x$ pour l'eau et le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ est représentée à partir des mesures réalisées dans cette section, de la valeur à 353,15 K [90], de la température de cristallisation de l'eau et de la température de cristallisation de ce liquide ionique mesuré au LTSP grâce à un calorimètre à balayage de température (mMDS TA Instrument), équipé d'un cryostat (type RCS), $T_{crist.} = 253$ K. A partir de la Figure 3.21, il est possible d'estimer pour une température comprise entre 253 et 353 K, la solubilité de l'eau dans le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$.

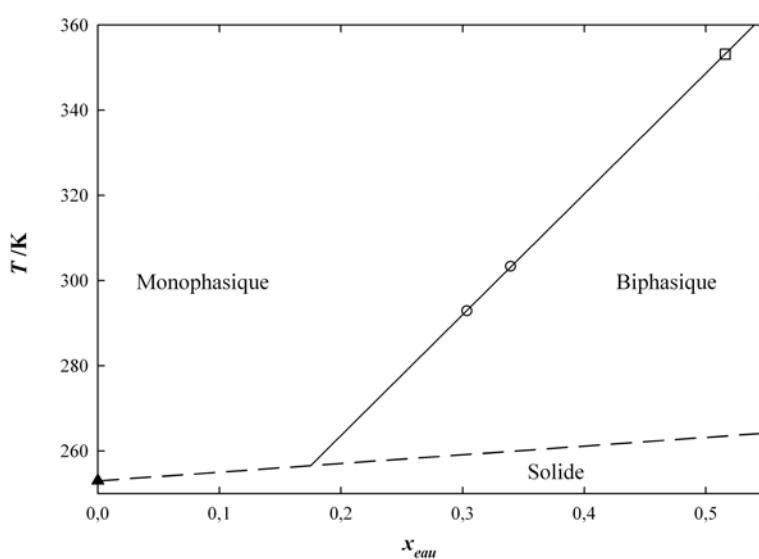


FIG. 3.21 – Diagramme $T-x_{eau}$ du mélange $([C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^- + H_2O)$ réalisé à partir des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur de l'eau dans le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de la température mesurées par Kato et Gmehling : \square [90]; durant ce travail : \circ ; et de la température de cristallisation du $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ mesuré au LTSP : \blacktriangle . La délimitation de la phase liquide à la phase solide a été tracée à partir des températures de cristallisation du liquide ionique et de l'eau.

Conclusions et perspectives



L'objectif principal de ce travail de thèse était une étude approfondie des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des liquides ioniques et des équilibres entre phases de leurs mélanges avec des fluides moléculaires. L'intérêt de cette étude se situait à deux niveaux. D'une part, d'un point de vue pratique, il s'agissait de recueillir des données directement exploitables et d'observer des tendances générales. D'autre part, au niveau fondamental, il s'agissait d'acquérir des nouvelles informations expérimentales permettant de mieux comprendre les interactions mises en jeu dans de tels systèmes.

Cette étude a porté sur une sélection de différents liquides ioniques choisis judicieusement afin d'étudier certains effets (cation, anion, longueur de chaîne ...) sur leurs propriétés. Comme attendu lors de la formulation des objectifs de ce travail, la particularité des liquides ioniques, en tant que solvants aux propriétés modulables, a permis de déceler des différences par rapport aux solvants classiques, traduites, d'une part sur les propriétés thermophysiques des liquides ioniques purs et de leurs mélanges avec l'eau, d'autre part, sur les propriétés d'équilibre avec de petits solutés gazeux et enfin sur les limites d'immiscibilité avec des solvants moléculaires.

Parfois, l'identification d'une irrégularité dans les propriétés thermodynamiques des liquides ioniques a suscité des questions qui nous ont conduit à les comparer avec des substances moléculaires. D'autres fois, ce sont les substances moléculaires qui ont contribué à la planification de nouvelles expérimentations pour mettre en évidence les avantages liés à l'utilisation des liquides ioniques.

Pour mener cette étude, un ensemble de méthodologies expérimentales a été mis en oeuvre. D'une part, il a été nécessaire de caractériser dans les mêmes conditions de traitements (séchage et contamination par l'eau) les liquides ioniques. D'autre part, l'étude de leurs propriétés thermodynamiques a nécessité la construction, la modification et l'évolution de techniques expérimentales et de leurs protocoles d'utilisation au LTSP.

A partir de ces méthodologies expérimentales, les sept liquides sélectionnés ont été étudiés en fonction de la température sur des gammes plus étendues que celles fréquemment rencontrées dans la littérature. Ce travail contribue donc à élargir considérablement la base de données des propriétés thermodynamiques des liquides ioniques et de permettre de confirmer ou d'écarter certaines données disponibles dans la littérature. De plus, les valeurs expérimentales obtenues ont été corrélées dans le but de fournir des résultats facilement exploitables et d'observer des tendances générales.

De nombreuses données originales, comme les masses volumiques et les viscosités des liquides

ioniques hydrophobes avec l'eau, comme la solubilité du monoxyde de carbone, de l'azote, de l'oxygène, de l'argon et de l'hydrogène dans des liquides ioniques ont été déterminées expérimentalement.

Il a été démontré que les propriétés thermophysiques des liquides ioniques dépendaient essentiellement de l'anion plutôt que du cation. L'anion Ntf_2^- augmente la masse volumique et diminue la viscosité des liquides ioniques, par contre généralement la viscosité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle des cations pendant que la densité diminue. En règle générale, les conclusions émises sur les tendances des masses volumiques des liquides ioniques, suivant la combinaison cation/anion, sont souvent opposées à celles des viscosités. L'influence de l'eau, l'impureté la plus fréquente dans les liquides ioniques, sur ces propriétés a été démontrée. Il s'avère que la présence d'eau a peu d'influence sur la masse volumique mais conduit à une forte diminution de la viscosité des liquides ioniques. L'étude des volumes molaires d'excès des mélanges (liquide ionique + eau) a démontré que le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$ avait un comportement différent de celui des autres liquides ioniques.

L'étude de la masse volumique des liquides ioniques en fonction de la température et de la pression, nous a permis d'accéder également à leurs coefficients mécaniques. Ce travail a montré dans un premier temps que les coefficients mécaniques des liquides ioniques dépendaient essentiellement de l'anion. Dans un second temps, les coefficients mécaniques des liquides ioniques ont été comparés à celles d'espèces moléculaires (eau, solvants organiques moléculaires) et à celles de l'électrolyte 1-1 typique (NaCl) dans le domaine de température où il se trouve à l'état liquide. Il a été montré que les coefficients mécaniques des liquides ioniques sont plus faibles que ceux des solvants organiques et se rapprochent plus de ceux des sels fondus. Dans le cas des substances organiques, l'expansivité et la compressibilité change plus fortement avec la température que dans le cas des liquides ioniques.

Lors de l'étude de la solubilité de composés gazeux dans les liquides ioniques, de nombreux systèmes ont été mesurés expérimentalement. Des données suffisamment précises ont été obtenues pour, d'une part pouvoir caractériser les processus de solvatation et d'autre part, fournir des données utiles pour le développement de nouveaux schémas réactionnels ou des procédés de séparation novateurs. Les mesures de la solubilité de huit gaz ont été réalisées tout d'abord, dans deux liquides ioniques le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^-$. Cette étude a montré que le dioxyde de carbone est le plus soluble des huit gaz étudiés. Cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux présents dans la littérature et également avec les études menées par simulation moléculaire. Pour les gaz moins solubles, il a été montré que l'ordre de leurs solubilités peut être en partie explicité par les différences de polarisabilités des gaz. Cependant, la faible solubilité du monoxyde de carbone dans les

liquides ioniques reste inexplicée, du fait que cette molécule présente un moment dipolaire. Les mesures de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ont été réalisées ensuite dans différents liquides ioniques. Elles montrent que la solubilité des gaz dans ces solvants dépend d'une part de la nature du soluté et d'autre part de la structure de l'anion et à moindre mesure de celle du cation.

L'eau et trois alcool (le cyclohexanol, le hexan-1,2-diol et l'hexan-1-ol) ont ensuite été étudiées dans le but de comprendre l'évolution, en fonction de la polarité et de la structure, de leur solubilité avec respectivement le $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ et le $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^-$ en fonction de la composition.

Plusieurs perspectives de travail futur découlent de cette étude, et sont ou seront très prochainement envisagées au LTSP, plusieurs d'entre elles ont déjà été mentionnées. Nous pouvons citer en plus, l'étude expérimentale des propriétés de transport liées à la solvatation, comme par exemple la diffusion dans les liquides ioniques étudiés.

Finalement, il me semble que l'évolution des études concernant les propriétés et les nouvelles utilisations des liquides ioniques passe par une approche transdisciplinaire ou, notamment, physico-chimistes, chimistes, organiciens et chimistes analytiques travailleront ensemble pour fournir les réponses aux questions de la communauté industrielle par rapport à l'utilisation de ces nouveaux solvants probablement moins nuisibles pour l'environnement.

*Données expérimentales obtenues pour l'étude
volumétrique*

A.1 Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa

A.1.1 Première série de valeurs

TAB. A.1 – Première série de valeurs des propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

T / K	$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}$	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\rho^{cal.} / \text{g cm}^{-3}$	$\delta / \%$
${}_{SA}[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- : \rho = 1,4135 - 7,137 \times 10^{-4} (T)$				
292,89	1,20484	187,60	1,2045	- 0,027
302,77	1,19750	188,75	1,1975	- 0,003
312,71	1,19003	189,93	1,1904	+ 0,029
322,72	1,18295	191,07	1,1832	+ 0,024
332,71	1,17595	192,21	1,1761	+ 0,013
342,67	1,16941	193,29	1,1690	- 0,036
$x_{eau} = 8,6 \times 10^{-3}$			AAD = 0,022%	
${}_{AO}[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- : \rho = 1,6161 - 8,393 \times 10^{-4} (T)$				
292,87	1,37048	207,36	1,3703	- 0,013
302,73	1,36202	208,64	1,3620	+ 0,001
312,69	1,35348	209,96	1,3537	+ 0,014
322,69	1,34509	211,27	1,3453	+ 0,014
332,65	1,33699	212,55	1,3369	- 0,006
342,58	1,32871	213,88	1,3286	- 0,010
$x_{eau} = 3 \times 10^{-3}$			AAD = 0,009%	
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- : \rho = 1,4236 - 6,178 \times 10^{-4} (T)$				
292,80	1,24280	190,13	1,2427	- 0,008
302,71	1,23653	191,09	1,2366	+ 0,004
312,66	1,23059	192,01	1,2304	- 0,013
322,65	1,22413	193,03	1,2243	+ 0,011
332,61	1,21764	194,06	1,2181	+ 0,039
342,51	1,21240	194,89	1,2120	- 0,033
$x_{eau} = 1,3 \times 10^{-3}$			AAD = 0,018%	

TAB. A.1 – (Suite) Première série de valeurs des propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 343 K.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,6549 - 8,820 \times 10^{-4} (T)$				
292,97	1,39659	283,82	1,3965	- 0,008
302,84	1,38780	285,62	1,3878	- 0,002
312,82	1,37884	287,47	1,3790	+ 0,010
322,81	1,37007	289,31	1,3702	+ 0,007
332,75	1,36131	291,18	1,3614	+ 0,006
342,67	1,35281	293,00	1,3526	- 0,012
$x_{eau} = 1,5 \times 10^{-3}$			AAD = 0,007%	
[C₄C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,7226 - 9,550 \times 10^{-4} (T)$				
292,88	1,44311	290,60	1,4430	- 0,010
302,80	1,43340	292,57	1,4335	+ 0,006
312,79	1,42389	294,52	1,4239	+ 0,004
322,81	1,41440	296,50	1,4144	- 0,002
332,54	1,40481	298,52	1,4051	+ 0,020
342,72	1,39561	300,49	1,3954	- 0,018
$x_{eau} = 1,2 \times 10^{-3}$			AAD = 0,010%	
[C₂C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,8165 - 10,013 \times 10^{-4} (T)$				
292,79	1,52351	256,85	1,5233	- 0,011
302,68	1,51340	258,56	1,5134	+ 0,002
312,64	1,50341	260,28	1,5035	+ 0,003
322,62	1,49321	262,06	1,4935	+ 0,017
332,58	1,48342	263,79	1,4835	+ 0,005
342,49	1,47381	265,51	1,4736	- 0,016
$x_{eau} = 1,1 \times 10^{-3}$			AAD = 0,009 %	

A.1.2 Deuxième série de valeurs - point d'ancrage des équations de Tait

TAB. A.2 – Seconde série de valeurs des propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K.

T / K	$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}$	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\rho^{cal.} / \text{g cm}^{-3}$	$\delta / \%$
$Solv[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- : \rho = 1,41887 - 7,4025 \times 10^{-4} T + 3,0067 \times 10^{-8} T^2$				
292,94	1,20482	187,61	1,20461	+ 0,018
302,80	1,19754	188,75	1,19748	+ 0,005
312,79	1,19020	189,91	1,19027	- 0,006
322,83	1,18288	191,08	1,18303	- 0,013
332,53	1,17584	192,23	1,17604	- 0,017
342,72	1,16857	193,42	1,16871	- 0,012
352,32	1,16170	194,57	1,16180	- 0,009
373,32	1,14690	197,08	1,14671	+ 0,016
391,29	1,13447	199,24	1,13382	+ 0,057
414,92	1,11649	202,45	1,11691	- 0,037
$x_{eau} = 5,0 \times 10^{-3}$			AAD = 0,014 %	
$Solv[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- : \rho = 1,63122 - 9,3921 \times 10^{-4} T + 1,6478 \times 10^{-7} T^2$				
293,49	1,36984	207,45	1,36977	+ 0,005
302,73	1,36203	208,64	1,36200	+ 0,003
312,86	1,35349	209,96	1,35351	- 0,002
322,28	1,34551	211,21	1,34565	- 0,011
332,73	1,33699	212,55	1,33696	+ 0,002
342,50	1,32871	213,88	1,32888	- 0,013
352,29	1,32091	215,14	1,32080	+ 0,008
373,33	1,30393	217,94	1,30356	+ 0,029
391,30	1,28907	220,45	1,28894	+ 0,010
414,93	1,26967	223,82	1,26989	- 0,017
$x_{eau} = 2,4 \times 10^{-3}$			AAD = 0,008 %	
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- : \rho = 1,42970 - 6,6509 \times 10^{-4} T + 8,9660 \times 10^{-8} T^2$				
292,49	1,24215	190,23	1,24222	- 0,006
302,61	1,23673	191,06	1,23664	+ 0,007
312,47	1,23075	191,99	1,23063	+ 0,010
322,30	1,22441	192,98	1,22465	- 0,020
332,74	1,21845	193,93	1,21832	+ 0,010
342,42	1,21256	194,87	1,21247	+ 0,007
352,32	1,20631	195,88	1,20650	- 0,016
373,36	1,19406	197,89	1,19388	+ 0,015
391,39	1,18325	199,70	1,18312	+ 0,011
414,95	1,16908	202,12	1,16916	- 0,007
$x_{eau} = 1,3 \times 10^{-3}$			AAD = 0,011 %	

TAB. A.2 – (Suite) Seconde de valeurs des propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,66372 - 9,2947 \times 10^{-4} T + 6,2037 \times 10^{-8} T^2$				
293,48	1,39634	283,87	1,39628	+ 0,004
302,84	1,38794	285,59	1,38793	+ 0,000
312,82	1,37904	287,43	1,37903	+ 0,001
322,33	1,37045	289,23	1,37057	- 0,009
332,75	1,36127	291,18	1,36131	- 0,002
342,67	1,35253	293,07	1,35250	+ 0,002
352,36	1,34394	294,94	1,34392	+ 0,002
373,31	1,32549	299,05	1,32539	+ 0,008
391,28	1,30969	302,65	1,30954	+ 0,011
414,93	1,28860	307,61	1,28874	- 0,011
$x_{eau} = 1,5 \times 10^{-3}$		AAD = 0,004 %		
[C₄C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,73154 - 1,0209 \times 10^{-3} T + 1,1971 \times 10^{-7} T^2$				
293,49	1,44223	290,78	1,44223	- 0,000
303,15	1,43305	292,64	1,43306	- 0,001
312,84	1,42390	294,52	1,42388	+ 0,001
322,31	1,41494	296,39	1,41493	+ 0,000
332,78	1,40509	298,47	1,40506	+ 0,002
342,98	1,39550	300,52	1,39548	+ 0,001
352,33	1,38665	302,43	1,38671	- 0,005
373,32	1,36715	306,75	1,36711	+ 0,003
391,28	1,35045	310,54	1,35041	+ 0,003
414,92	1,32855	315,66	1,32856	- 0,001
$x_{eau} = 1,2 \times 10^{-3}$		AAD = 0,002 %		
[C₂C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\rho = 1,83131 - 1,0991 \times 10^{-3} T + 1,5825 \times 10^{-7} T^2$				
293,49	1,52234	257,04	1,52235	+ 0,000
302,68	1,51323	258,59	1,51312	+ 0,007
312,64	1,50317	260,32	1,50314	+ 0,002
322,30	1,49324	262,05	1,49349	- 0,017
332,58	1,48322	263,82	1,48326	- 0,003
342,49	1,47358	265,55	1,47343	+ 0,011
352,32	1,46365	267,35	1,46370	- 0,004
373,32	1,44322	271,14	1,44304	+ 0,013
391,29	1,42556	274,50	1,42546	+ 0,007
414,92	1,40237	279,04	1,40249	- 0,009
$x_{eau} = 1,1 \times 10^{-3}$		AAD = 0,011 %		

TAB. A.2 – (Suite) Seconde série de valeurs des propriétés volumétriques des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K.

T / K	$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}$	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\rho^{cal.} / \text{g cm}^{-3}$	$\delta / \%$
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^- : \rho = 1,65421 - 8,8455 \times 10^{-4} T + 3,9287 \times 10^{-8} T^2$				
293,49	1,39800	302,15	1,39799	+ 0,000
302,66	1,39009	303,87	1,39009	+ 0,000
312,62	1,38154	305,75	1,38152	+ 0,001
322,35	1,37315	307,62	1,37316	- 0,001
332,63	1,36431	309,61	1,36433	- 0,002
342,54	1,35585	311,55	1,35583	+ 0,002
352,32	1,34745	313,49	1,34745	+ 0,000
373,33	1,32945	317,73	1,32946	- 0,001
391,30	1,31413	321,44	1,31411	+ 0,002
414,93	1,29394	326,45	1,29395	- 0,001
$x_{eau} = 1,2 \times 10^{-3}$			AAD = 0,003 %	

A.2 Résultats en fonction de la composition en eau

TAB. A.3 – Valeurs expérimentales de la masse volumique des liquides ioniques hydrophobes en fonction de la température et de la composition en eau.

$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}; V^E / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$						
([C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻ + eau)						
x_{eau}	293,15 K		303,15 K		313,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,3698	0	1,3616	0	1,3533	0
0,03	1,3662	+ 0,40	1,3580	+ 0,40	1,3496	+ 0,44
0,06	1,3625	+ 0,75	1,3541	+ 0,80	1,3458	+ 0,82
0,12	1,3588	+ 0,91	1,3500	+ 1,00	1,3413	+ 1,09
0,14	1,3578	+ 0,87	1,3490	+ 0,98	1,3403	+ 1,07
0,19	1,3561	+ 0,78	1,3475	+ 0,85	1,3388	+ 0,93
0,28	1,3541	+ 0,41	1,3451	+ 0,53	1,3370	+ 0,54
0,30	1,3532	+ 0,34	1,3446	+ 0,41	1,3360	+ 0,48
1	0,9982	0	0,9956	0	0,9922	0
x_{eau}	323,15 K		333,15 K		343,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,3451	0	1,3369	0	1,3286	0
0,03	1,3411	+ 0,48	1,3330	+ 0,47	1,3249	+ 0,45
0,06	1,3372	+ 0,88	1,3290	+ 0,89	1,3205	+ 0,95
0,12	1,3328	+ 1,16	1,3242	+ 1,23	1,3158	+ 1,27
0,14	1,3317	+ 1,14	1,3231	+ 1,21	1,3147	+ 1,26
0,19	1,3300	+ 1,03	1,3216	+ 1,08	1,3130	+ 1,15
0,28	1,3283	+ 0,62	1,3198	+ 0,68	1,3110	+ 0,76
0,30	1,3275	+ 0,55	1,3189	+ 0,61	1,3103	+ 0,67
1	0,9880	0	0,9832	0	0,9778	0

TAB. A.3 – (Suite) Valeurs expérimentales de la masse volumique des liquides ioniques hydrophobes en fonction de la température et de la composition en eau.

$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}; V^E / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$						
([C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻ + eau)						
x_{eau}	293,15 K		303,15 K		313,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,4427	0	1,4331	0	1,4235	0
0,02	1,4402	+ 0,39	1,4306	+ 0,38	1,4211	+ 0,39
0,08	1,4366	+ 0,70	1,4267	+ 0,76	1,4169	+ 0,83
0,13	1,4327	+ 1,06	1,4230	+ 1,10	1,4133	+ 1,14
0,20	1,4301	+ 0,96	1,4203	+ 1,02	1,4105	+ 1,10
0,25	1,4287	+ 0,77	1,4189	+ 0,84	1,4090	+ 0,92
0,32	1,4272	+ 0,41	1,4174	+ 0,48	1,4075	+ 0,56
1	0,9982	0	0,9956	0	0,9922	0
x_{eau}	323,15 K		333,15 K		343,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,4140	0	1,4045	0	1,3950	0
0,02	1,4115	+ 0,40	1,4019	+ 0,45	1,3924	+ 0,46
0,08	1,4070	+ 0,92	1,3971	+ 1,04	1,3873	+ 1,12
0,13	1,4037	+ 1,19	1,3940	+ 1,22	1,3843	+ 1,32
0,20	1,4007	+ 1,18	1,3909	+ 1,23	1,3810	+ 1,36
0,25	1,3992	+ 1,01	1,3894	+ 1,11	1,3795	+ 1,20
0,32	1,3977	+ 0,64	1,3878	+ 0,71	1,3780	+ 0,82
1	0,9880	0	0,9832	0	0,9778	0

TAB. A.3 – (Suite) Valeurs expérimentales de la masse volumique des liquides ioniques hydrophobes en fonction de la température et de la composition en eau.

$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}; V^E / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$						
([C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻ + eau)						
x_{eau}	293,15 K		303,15 K		313,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,5229	0	1,5129	0	1,5029	0
0,02	1,5200	+ 0,39	1,5100	+ 0,39	1,4998	+ 0,43
0,07	1,5150	+ 0,80	1,5047	+ 0,87	1,4942	+ 0,98
0,13	1,5112	+ 0,96	1,5010	+ 1,02	1,4908	+ 1,08
0,19	1,5081	+ 0,86	1,4980	+ 0,91	1,4877	+ 0,98
0,24	1,5065	+ 0,71	1,4962	+ 0,79	1,4860	+ 0,84
0,30	1,5034	+ 0,47	1,4933	+ 0,53	1,4832	+ 0,58
1	0,9982	0	0,9956	0	0,9922	0
x_{eau}	323,15 K		333,15 K		343,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,4929	0	1,4830	0	1,4730	0
0,02	1,4898	+ 0,45	1,4797	+ 0,48	1,4697	+ 0,50
0,07	1,4840	+ 1,03	1,4740	+ 1,05	1,4640	+ 1,08
0,13	1,4805	+ 1,16	1,4703	+ 1,21	1,4603	+ 1,26
0,19	1,4776	+ 1,02	1,4676	+ 1,06	1,4575	+ 1,10
0,24	1,4760	+ 0,87	1,4660	+ 0,91	1,4560	+ 0,94
0,30	1,4373	+ 0,62	1,4632	+ 0,65	1,4531	+ 0,69
1	0,9880	0	0,9832	0	0,9778	0

TAB. A.3 – (Suite) Valeurs expérimentales de la masse volumique des liquides ioniques hydrophobes en fonction de la température et de la composition en eau.

$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}; V^E / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$						
([N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻ + eau)						
x_{eau}	293,15 K		303,15 K		313,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,3965	0	1,3875	0	1,3786	0
0,02	1,3952	+ 0,16	1,3861	+ 0,19	1,3772	+ 0,18
0,06	1,3933	+ 0,28	1,3840	+ 0,36	1,3747	+ 0,44
0,09	1,3922	+ 0,32	1,3830	+ 0,39	1,3737	+ 0,47
0,12	1,3915	+ 0,31	1,3822	+ 0,37	1,3730	+ 0,44
0,17	1,3902	+ 0,17	1,3810	+ 0,24	1,3718	+ 0,30
0,20	1,3896	+ 0,12	1,3804	+ 0,18	1,3713	+ 0,23
0,24	1,3885	+ 0,01	1,3794	+ 0,06	1,3703	+ 0,11
1	0,9982	0	0,9956	0	0,9922	0
x_{eau}	323,15 K		333,15 K		343,15 K	
	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E	$\rho^{exp.}$	V^E
0	1,3696	0	1,3607	0	1,3518	0
0,02	1,3681	+ 0,22	1,3590	+ 0,26	1,3498	+ 0,33
0,06	1,3654	+ 0,51	1,3563	+ 0,58	1,3469	+ 0,68
0,09	1,3644	+ 0,55	1,3552	+ 0,63	1,3458	+ 0,73
0,12	1,3638	+ 0,51	1,3545	+ 0,60	1,3452	+ 0,68
0,17	1,3625	+ 0,38	1,3533	+ 0,45	1,3441	+ 0,52
0,20	1,3620	+ 0,31	1,3528	+ 0,38	1,3437	+ 0,43
0,24	1,3612	+ 0,16	1,3520	+ 0,21	1,3429	+ 0,26
1	0,9880	0	0,9832	0	0,9778	0

TAB. A.4 – Mélange (liquide hydrophobe + eau) - Paramètres de Redlich-Kister du second ordre (A, B et C) à 303,15 K.

IL	A	B	C
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻	+ 2,08	- 12,66	+ 28,19
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	+ 2,30	- 9,52	+ 8,25
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	+ 4,48	- 17,83	+ 32,89
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻	+ 5,70	- 26,25	+ 30,73

TAB. A.5 – Mélange $([C_4C_1IM]^+[PF_6]^- + \text{eau})$ - Paramètres de Redlich-Kister du second ordre (A, B et C) en fonction de la température.

IL	A	B	C
$T = 303 \text{ K}$	+ 2,08	- 12,66	+ 28,19
$T = 323 \text{ K}$	+ 2,38	- 11,33	+ 29,53
$T = 343 \text{ K}$	+ 1,42	- 5,90	+ 25,67

 TAB. A.6 – Valeurs expérimentales de la masse volumique du $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ en fonction de la composition en eau à 303,15 K.

($[C_4C_1IM]^+[BF_4]^- + \text{eau}$) Paramètres de l'équation de Redlich-Kister du second ordre : A = 2,0750 ; B = -0,6880 ; C = -0,0380				
x_{eau}	$\rho^{exp.} / \text{g cm}^{-3}$	$T = 303,15 \text{ K}$ $V^E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V^E_{RK} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\delta / \%$
0	1,19722	0	0	0
0,0895	1,19435	+ 0,144	+ 0,121	+ 16
0,1950	1,19052	+ 0,278	+ 0,256	+ 8
0,3080	1,18580	+ 0,365	+ 0,383	- 5
0,4996	1,17477	+ 0,519	+ 0,519	- 0
0,7500	1,14359	+ 0,504	+ 0,457	+ 9
0,8990	1,09825	+ 0,218	+ 0,241	- 11
1	0,99568	0	0	0
AAD : 8 %				

TAB. A.7 – Valeurs expérimentales de la masse volumique du $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ en fonction de la composition en eau à 293,15 K.

($[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ + eau)		
T = 293,15 K		
x_{eau}	$\rho^{exp.} / g\ cm^{-3}$	$V^E / cm^3\ mol^{-1}$
0	1,24243	0
0,0466	1,2420	– 0,103
0,0742	1,2418	– 0,173
0,1192	1,2413	– 0,269
0,1775	1,2405	– 0,382
0,2739	1,2388	– 0,555
0,3359	1,2373	– 0,648
0,3997	1,2359	– 0,784
0,5159	1,2290	– 0,742
0,5832	1,2225	– 0,639
0,6542	1,2138	– 0,546
0,7234	1,1998	– 0,325
0,7608	1,1912	– 0,269
0,7713	1,1874	– 0,202
0,7781	1,1849	– 0,164
0,8788	1,1434	– 0,017
0,9363	1,0986	+ 0,043
0,9844	1,0321	+ 0,020
1	0,99820	0

A.3 Résultats aux pressions élevées

TAB. A.8 – Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₄C₁IM]⁺[BF₄]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,50	1,20474	187,62	1,20458	+ 0,013
322,31	1,18365	190,96	1,18382	- 0,014
352,33	1,16213	194,50	1,16225	- 0,011
373,34	1,14735	197,00	1,14718	+ 0,015
391,27	1,13496	199,15	1,13433	+ 0,055
414,93	1,11711	202,33	1,11741	- 0,027
$p = 5$ MPa				
293,51	1,20649	187,35	1,20626	+ 0,019
322,33	1,18538	190,68	1,18565	- 0,023
352,32	1,16407	194,17	1,16425	- 0,015
373,31	1,14942	196,65	1,14930	+ 0,011
391,31	1,13707	198,78	1,13648	+ 0,052
414,92	1,11938	201,92	1,11967	- 0,026
$p = 10$ MPa				
293,49	1,20853	187,03	1,20835	+ 0,015
322,30	1,18768	190,31	1,18793	- 0,020
352,31	1,16648	193,77	1,16670	- 0,019
373,32	1,15197	196,21	1,15185	+ 0,010
391,29	1,13969	198,33	1,13915	+ 0,047
414,93	1,12208	201,44	1,12242	- 0,030
$p = 20$ MPa				
293,50	1,21257	186,41	1,21238	+ 0,016
322,31	1,19205	189,61	1,19231	- 0,022
352,32	1,17115	193,00	1,17144	- 0,025
373,31	1,15683	195,39	1,15682	+ 0,001
391,29	1,14476	197,45	1,14429	+ 0,041
414,92	1,12743	200,48	1,12773	- 0,026
$p = 30$ MPa				
293,49	1,21652	185,80	1,21630	+ 0,018
322,31	1,19623	188,95	1,19655	- 0,026
352,32	1,17567	192,26	1,17600	- 0,028
373,33	1,16159	194,59	1,16158	+ 0,001
391,29	1,14969	196,60	1,14920	+ 0,042
414,93	1,13252	199,58	1,13280	- 0,024
$p = 40$ MPa				
293,49	1,22043	185,21	1,22009	+ 0,028
322,30	1,20037	188,30	1,20064	- 0,023
352,33	1,18006	191,54	1,18038	- 0,027
373,33	1,16612	193,83	1,16615	- 0,003
391,29	1,15444	195,79	1,15391	+ 0,046
414,92	1,13740	198,72	1,13766	- 0,022
AAD = 0,022 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₄C₁IM]⁺[PF₆]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,48	1,36994	207,44	1,37019	- 0,018
322,31	1,34624	211,09	1,34609	+ 0,011
352,31	1,32159	215,03	1,32129	+ 0,023
373,33	1,30440	217,86	1,30409	+ 0,024
391,32	1,28955	220,37	1,28948	+ 0,006
414,94	1,27018	223,73	1,27044	- 0,020
$p = 5$ MPa				
293,51	1,37168	207,18	1,37199	- 0,023
322,33	1,34822	210,78	1,34810	+ 0,008
352,32	1,32375	214,68	1,32352	+ 0,018
373,30	1,30665	217,49	1,30645	+ 0,015
391,30	1,29198	219,96	1,29190	+ 0,006
414,93	1,27265	223,30	1,27288	- 0,018
$p = 10$ MPa				
293,50	1,37400	206,83	1,37419	- 0,014
322,30	1,35065	210,40	1,35057	+ 0,007
352,31	1,32631	214,26	1,32618	+ 0,010
373,31	1,30944	217,02	1,30923	+ 0,017
391,27	1,29473	219,49	1,29477	- 0,003
414,91	1,27563	222,78	1,27577	- 0,011
$p = 20$ MPa				
293,49	1,37826	206,19	1,37835	- 0,007
322,30	1,35517	209,70	1,35513	+ 0,003
352,31	1,33119	213,48	1,33114	+ 0,004
373,34	1,31434	216,22	1,31436	- 0,002
391,31	1,29997	218,61	1,30001	- 0,003
414,92	1,28101	221,84	1,28107	- 0,005
$p = 30$ MPa				
293,51	1,38219	205,60	1,38219	+ 0,000
322,33	1,35935	209,06	1,35932	+ 0,002
352,34	1,33561	212,77	1,33564	- 0,002
373,32	1,31902	215,45	1,31907	- 0,004
391,28	1,30473	217,81	1,30481	- 0,006
414,93	1,28592	220,99	1,28588	+ 0,003
$p = 40$ MPa				
293,50	1,38588	205,05	1,38580	+ 0,006
322,31	1,36327	208,45	1,36324	+ 0,002
352,30	1,33977	212,11	1,33985	- 0,006
373,33	1,32333	214,75	1,32337	- 0,003
391,31	1,30912	217,08	1,30917	- 0,004
414,92	1,29047	220,21	1,29029	+ 0,014
AAD = 0,009 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₂C₁IM]⁺[C₂SO₄]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,47	1,24293	190,11	1,24304	- 0,008
322,31	1,22564	192,79	1,22552	+ 0,010
352,33	1,20764	195,66	1,20745	+ 0,016
373,36	1,19503	197,73	1,19488	+ 0,012
391,39	1,18423	199,53	1,18417	+ 0,005
414,95	1,17016	201,93	1,17025	- 0,008
$p = 5$ MPa				
293,47	1,24647	189,57	1,24658	- 0,009
322,31	1,22946	192,19	1,22938	+ 0,007
352,33	1,21177	195,00	1,21164	+ 0,011
373,36	1,19941	197,01	1,19930	+ 0,009
391,39	1,18878	198,77	1,18877	+ 0,001
414,95	1,17494	201,11	1,17507	- 0,011
$p = 10$ MPa				
293,46	1,25087	188,90	1,25093	- 0,005
322,32	1,23416	191,46	1,23410	+ 0,005
352,33	1,21686	194,18	1,21676	+ 0,008
373,36	1,20476	196,13	1,20469	+ 0,005
391,39	1,19464	197,79	1,19438	+ 0,021
414,94	1,18082	200,11	1,18095	- 0,011
$p = 20$ MPa				
293,46	1,25933	187,63	1,25938	- 0,004
322,31	1,24329	190,05	1,24325	+ 0,003
352,34	1,22667	192,63	1,22665	+ 0,002
373,37	1,21504	194,47	1,21508	- 0,003
391,41	1,20512	196,07	1,20517	- 0,004
414,94	1,19212	198,21	1,19222	- 0,008
$p = 30$ MPa				
293,47	1,26747	186,43	1,26751	- 0,003
322,33	1,25206	188,72	1,25203	+ 0,002
352,34	1,23605	191,16	1,23611	- 0,004
373,36	1,22496	192,90	1,22500	- 0,003
391,39	1,21540	194,41	1,21546	- 0,005
414,94	1,20294	196,43	1,20291	+ 0,002
$p = 40$ MPa				
293,48	1,27536	185,27	1,27536	+ 0,000
322,31	1,26059	187,44	1,26050	+ 0,007
352,34	1,24517	189,76	1,24518	- 0,001
373,36	1,23441	191,42	1,23449	- 0,006
391,39	1,22525	192,85	1,22527	- 0,002
414,95	1,21323	194,76	1,21310	+ 0,011
AAD = 0,008 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,48	1,39682	283,77	1,39677	+ 0,004
322,34	1,37113	289,09	1,37109	+ 0,002
352,36	1,34460	294,79	1,34451	+ 0,007
373,33	1,32617	298,89	1,32601	+ 0,012
391,27	1,31049	302,47	1,31022	+ 0,020
414,95	1,28938	307,42	1,28945	- 0,005
$p = 5$ MPa				
293,49	1,39882	283,37	1,39887	- 0,004
322,29	1,37353	288,59	1,37349	+ 0,003
352,30	1,34725	294,21	1,34718	+ 0,005
373,28	1,32887	298,28	1,32887	+ 0,000
391,31	1,31313	301,86	1,31319	- 0,005
414,94	1,29253	306,67	1,29270	- 0,013
$p = 10$ MPa				
293,51	1,40144	282,84	1,40147	- 0,003
322,32	1,37642	287,98	1,37637	+ 0,003
352,29	1,35050	293,51	1,35043	+ 0,005
373,30	1,33237	297,50	1,33234	+ 0,002
391,26	1,31691	300,99	1,31693	- 0,002
414,94	1,29658	305,71	1,29668	- 0,008
$p = 20$ MPa				
293,51	1,40664	281,79	1,40665	- 0,001
322,31	1,38217	286,78	1,38211	+ 0,004
352,27	1,35685	292,13	1,35681	+ 0,003
373,30	1,33923	295,98	1,33918	+ 0,004
391,28	1,32415	299,35	1,32417	- 0,001
414,94	1,30446	303,86	1,30448	- 0,001
$p = 30$ MPa				
293,51	1,41173	280,78	1,41174	+ 0,000
322,33	1,38773	285,63	1,38772	+ 0,001
352,34	1,36300	290,81	1,36298	+ 0,002
373,31	1,34583	294,53	1,34584	- 0,001
391,25	1,33124	297,75	1,33125	- 0,001
414,89	1,31214	302,09	1,31209	+ 0,003
$p = 40$ MPa				
293,50	1,41672	279,79	1,41675	- 0,002
322,32	1,39323	284,50	1,39323	+ 0,000
352,32	1,36906	289,53	1,36908	- 0,002
373,35	1,35228	293,12	1,35232	- 0,003
391,31	1,33805	296,24	1,33809	- 0,003
414,92	1,31950	300,40	1,31944	+ 0,005
AAD = 0,004 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₄C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,49	1,44283	290,66	1,44286	- 0,002
322,31	1,41564	296,24	1,41563	+ 0,000
352,33	1,38752	302,24	1,38749	+ 0,002
373,32	1,36796	306,57	1,36793	+ 0,002
391,27	1,35131	310,34	1,35130	+ 0,001
414,92	1,32946	315,44	1,32950	- 0,003
$p = 5$ MPa				
293,50	1,44560	290,10	1,44564	- 0,003
322,32	1,41871	295,60	1,41869	+ 0,001
352,31	1,39089	301,51	1,39089	+ 0,000
373,31	1,37161	305,75	1,37157	+ 0,003
391,30	1,35512	309,47	1,35510	+ 0,001
414,92	1,33357	314,47	1,33360	- 0,002
$p = 10$ MPa				
293,49	1,44904	289,41	1,44907	- 0,002
322,30	1,42251	294,81	1,42247	+ 0,002
352,31	1,39507	300,61	1,39504	+ 0,002
373,32	1,37599	304,78	1,37599	+ 0,000
391,28	1,35980	308,41	1,35979	- 0,000
414,92	1,33856	313,30	1,33859	- 0,002
$p = 20$ MPa				
293,50	1,45571	288,09	1,45572	- 0,001
322,31	1,42978	293,31	1,42977	+ 0,001
352,32	1,40303	298,90	1,40305	- 0,001
373,31	1,38455	302,89	1,38453	+ 0,001
391,28	1,36877	306,38	1,36877	+ 0,000
414,91	1,34813	311,08	1,34815	- 0,001
$p = 30$ MPa				
293,49	1,46214	286,82	1,46216	- 0,001
322,31	1,43679	291,88	1,43678	+ 0,001
352,32	1,41071	297,28	1,41071	+ 0,000
373,30	1,39267	301,13	1,39267	- 0,000
391,28	1,37731	304,48	1,37731	+ 0,000
414,92	1,35720	309,00	1,35719	+ 0,001
$p = 40$ MPa				
293,49	1,46837	285,60	1,46836	+ 0,000
322,30	1,44356	290,51	1,44354	+ 0,001
352,32	1,41804	295,74	1,41806	- 0,001
373,33	1,40041	299,46	1,40043	- 0,002
391,28	1,38545	302,70	1,38545	- 0,000
414,91	1,36581	307,05	1,36580	+ 0,001
AAD = 0,002 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₂C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,50	1,52289	256,95	1,52286	+ 0,002
322,32	1,49400	261,92	1,49403	- 0,002
352,34	1,46437	267,22	1,46428	+ 0,006
373,31	1,44389	271,01	1,44367	+ 0,015
391,25	1,42629	274,35	1,42615	+ 0,010
414,93	1,40313	278,88	1,40318	- 0,003
$p = 5$ MPa				
293,50	1,52501	256,59	1,52511	- 0,006
322,31	1,49654	261,48	1,49647	+ 0,005
352,32	1,46705	266,73	1,46693	+ 0,008
373,30	1,44651	270,52	1,44646	+ 0,004
391,29	1,42896	273,84	1,42902	- 0,004
414,92	1,40603	278,31	1,40626	- 0,016
$p = 10$ MPa				
293,49	1,52782	256,12	1,52789	- 0,004
322,30	1,49955	260,95	1,49947	+ 0,006
352,31	1,47025	266,15	1,47017	+ 0,006
373,32	1,44989	269,89	1,44984	+ 0,003
391,28	1,43257	273,15	1,43258	- 0,001
414,92	1,40985	277,56	1,41001	- 0,012
$p = 20$ MPa				
293,49	1,53326	255,21	1,53330	- 0,003
322,30	1,50534	259,95	1,50529	+ 0,003
352,30	1,47647	265,03	1,47645	+ 0,002
373,33	1,45648	268,67	1,45642	+ 0,004
391,31	1,43944	271,85	1,43942	+ 0,001
414,92	1,41720	276,12	1,41725	- 0,004
$p = 30$ MPa				
293,49	1,53856	254,33	1,53855	+ 0,001
322,31	1,51093	258,99	1,51090	+ 0,002
352,32	1,48248	263,96	1,48246	+ 0,001
373,30	1,46276	267,51	1,46277	- 0,001
391,28	1,44603	270,61	1,44603	- 0,000
414,92	1,42420	274,76	1,42416	+ 0,003
$p = 40$ MPa				
293,49	1,54362	253,50	1,54363	- 0,001
322,30	1,51635	258,06	1,51635	+ 0,001
352,30	1,48823	262,94	1,48829	- 0,004
373,33	1,46875	266,42	1,46884	- 0,006
391,31	1,45229	269,44	1,45232	- 0,003
414,92	1,43088	273,47	1,43078	+ 0,007
AAD = 0,006 %				

TAB. A.8 – (Suite) Valeurs expérimentales aux pressions élevées.

T /K	$\rho^{exp.}$ /g cm ⁻³	V_m /cm ³ mol ⁻¹	$\rho^{cal.}$ /g cm ⁻³	δ /%
[C₄C₁Pyrrro]⁺[Ntf₂]⁻				
$p = 1$ MPa				
293,51	1,39855	302,03	1,39853	+ 0,001
322,33	1,37377	307,48	1,37378	+ 0,000
352,35	1,34809	313,34	1,34808	+ 0,001
373,32	1,33013	317,57	1,33017	- 0,003
391,26	1,31485	321,26	1,31487	- 0,002
414,94	1,29471	326,26	1,29472	- 0,001
$p = 5$ MPa				
293,51	1,40098	301,51	1,40096	+ 0,001
322,32	1,37643	306,89	1,37644	- 0,000
352,33	1,35104	312,65	1,35099	+ 0,004
373,31	1,33320	316,84	1,33325	- 0,004
391,30	1,31811	320,47	1,31806	+ 0,003
414,93	1,29810	325,41	1,29816	- 0,004
$p = 10$ MPa				
293,50	1,40397	300,87	1,40396	+ 0,001
322,31	1,37967	306,17	1,37970	- 0,002
352,32	1,35454	311,85	1,35455	+ 0,000
373,33	1,33700	315,94	1,33700	- 0,000
391,29	1,32202	319,52	1,32202	+ 0,000
414,93	1,30235	324,34	1,30234	+ 0,001
$p = 20$ MPa				
293,50	1,40982	299,62	1,40981	+ 0,001
322,31	1,38603	304,76	1,38605	- 0,002
352,31	1,36146	310,26	1,36145	+ 0,000
373,34	1,34424	314,24	1,34428	- 0,003
391,32	1,32964	317,69	1,32963	+ 0,001
414,93	1,31047	322,33	1,31042	+ 0,004
$p = 30$ MPa				
293,50	1,41549	298,42	1,41548	+ 0,000
322,32	1,39217	303,42	1,39218	- 0,001
352,33	1,36809	308,76	1,36808	+ 0,000
373,31	1,35131	312,59	1,35131	- 0,000
391,29	1,33702	315,93	1,33697	+ 0,004
414,93	1,31807	320,48	1,31814	- 0,005
$p = 40$ MPa				
293,50	1,42097	297,27	1,42098	- 0,001
322,31	1,39815	302,12	1,39813	+ 0,002
352,31	1,37448	307,32	1,37451	- 0,002
373,34	1,35803	311,05	1,35803	- 0,001
391,32	1,34400	314,29	1,34398	+ 0,001
414,93	1,32555	318,67	1,32554	+ 0,001
AAD = 0,004 %				

A.4 Aperçu des Propriétés volumétriques calculées :

TAB. A.9 – Masses volumiques ρ_c^{TTE} des liquides ioniques calculées à partir des équations de Tait en fonction de la température et de la pression.

p /MPa	T /K					
	298,15	323,15	348,15	373,15	398,15	423,15
$\rho_c^{TTE}/\text{g cm}^{-3}$						
[C₄C₁IM]⁺ [BF₄]⁻						
0,1	1,2008	1,1828	1,1648	1,1468	1,1289	1,1110
10	1,2050	1,1873	1,1696	1,1520	1,1343	1,1166
20	1,2091	1,1917	1,1743	1,1569	1,1395	1,1219
30	1,2131	1,1960	1,1789	1,1617	1,1445	1,1271
40	1,2169	1,2001	1,1832	1,1663	1,1492	1,1319
[C₄C₁IM]⁺ [PF₆]⁻						
0,1	1,3658	1,3449	1,3242	1,3037	1,2834	1,2633
10	1,3704	1,3499	1,3296	1,3094	1,2892	1,2692
20	1,3746	1,3545	1,3345	1,3145	1,2945	1,2745
30	1,3785	1,3587	1,3389	1,3192	1,2993	1,2793
40	1,3821	1,3626	1,3431	1,3235	1,3037	1,2836
[C₂C₁IM]⁺ [C₂SO₄]⁻						
0,1	1,2394	1,2241	1,2090	1,1940	1,1791	1,1643
10	1,2482	1,2336	1,2192	1,2048	1,1905	1,1763
20	1,2567	1,2428	1,2290	1,2152	1,2015	1,1877
30	1,2650	1,2516	1,2383	1,2251	1,2119	1,1985
40	1,2729	1,2601	1,2473	1,2346	1,2218	1,2088
[N₄₁₁₁]⁺ [Ntf₂]⁻						
0,1	1,3921	1,3698	1,3476	1,3255	1,3035	1,2815
10	1,3974	1,3757	1,3540	1,3325	1,3110	1,2897
20	1,4027	1,3814	1,3603	1,3393	1,3184	1,2977
30	1,4079	1,3870	1,3664	1,3460	1,3257	1,3054
40	1,4129	1,3926	1,3724	1,3525	1,3327	1,3129
[C₂C₁IM]⁺ [Ntf₂]⁻						
0,1	1,5177	1,4926	1,4678	1,4432	1,4188	1,3945
10	1,5233	1,4986	1,4742	1,4500	1,4260	1,4022
20	1,5288	1,5045	1,4804	1,4566	1,4330	1,4096
30	1,5341	1,5101	1,4864	1,4629	1,4397	1,4166
40	1,5392	1,5155	1,4922	1,4690	1,4461	1,4233
[C₄C₁IM]⁺ [Ntf₂]⁻						
0,1	1,4378	1,4141	1,3906	1,3673	1,3441	1,3210
10	1,4448	1,4217	1,3988	1,3761	1,3536	1,3312
20	1,4515	1,4290	1,4067	1,3847	1,3628	1,3410
30	1,4580	1,4360	1,4143	1,3928	1,3715	1,3502
40	1,4643	1,4428	1,4216	1,4006	1,3797	1,3589
[C₄C₁Pyrrro]⁺ [Ntf₂]⁻						
0,1	1,3940	1,3725	1,3510	1,3296	1,3083	1,2870
10	1,4000	1,3790	1,3580	1,3371	1,3163	1,2955
20	1,4060	1,3854	1,3649	1,3444	1,3241	1,3037
30	1,4117	1,3915	1,3714	1,3514	1,3315	1,3116
40	1,4173	1,3975	1,3778	1,3582	1,3386	1,3191

TAB. A.10 – Volumes molaires Vm_c^{TTE} des liquides ioniques calculées à partir des équations de Tait en fonction de la température et de la pression.

p /MPa	T /K					
	298,15	323,15	348,15	373,15	398,15	423,15
$Vm_c^{TTE}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$						
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{BF}_4]^-$						
0,1	188,2	191,1	194,1	197,1	200,2	203,4
10	187,6	190,4	193,3	196,2	199,3	202,4
20	186,9	189,7	192,5	195,4	198,4	201,5
30	186,3	189,0	191,7	194,6	197,5	200,5
40	185,7	188,3	191,0	193,8	196,7	199,7
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{PF}_6]^-$						
0,1	208,1	211,3	214,6	218,0	221,4	225,0
10	207,4	210,5	213,7	217,0	220,4	223,9
20	206,7	209,8	212,9	216,2	219,5	223,0
30	206,2	209,2	212,2	215,4	218,7	222,1
40	205,6	208,6	211,6	214,7	218,0	221,4
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{C}_2\text{SO}_4]^-$						
0,1	190,6	193,0	195,4	197,9	200,4	202,9
10	189,3	191,5	193,8	196,1	198,5	200,9
20	188,0	190,1	192,3	194,4	196,7	198,9
30	186,8	188,8	190,8	192,9	195,0	197,2
40	185,6	187,5	189,4	191,4	193,4	195,5
$[\text{N}_{4111}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$						
0,1	284,7	289,4	294,1	299,0	304,1	309,3
10	283,7	288,1	292,7	297,5	302,3	307,3
20	282,6	286,9	291,4	296,0	300,7	305,4
30	281,5	285,8	290,1	294,5	299,0	303,6
40	280,5	284,6	288,8	293,1	297,4	301,9
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$						
0,1	257,8	262,2	266,6	271,1	275,8	280,6
10	256,9	261,1	265,4	269,9	274,4	279,1
20	256,0	260,1	264,3	268,6	273,1	277,6
30	255,1	259,1	263,3	267,5	271,8	276,2
40	254,2	258,2	262,2	266,4	270,6	274,9
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$						
0,1	291,7	296,6	301,6	306,7	312,0	317,5
10	290,3	295,0	299,8	304,8	309,8	315,0
20	288,9	293,5	298,1	302,9	307,7	312,7
30	287,6	292,0	296,5	301,1	305,8	310,6
40	286,4	290,7	295,0	299,4	304,0	308,6
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+ [\text{Ntf}_2]^-$						
0,1	303,0	307,8	312,7	317,7	322,9	328,2
10	301,7	306,3	311,1	315,9	320,9	326,1
20	300,4	304,9	309,5	314,2	319,0	324,0
30	299,2	303,6	308,0	312,6	317,2	322,1
40	298,0	302,3	306,6	311,0	315,6	320,2

TAB. A.11 – Coefficients de dilatation isobare α_p des liquides ioniques calculés en fonction de la température et de la pression.

p /MPa	T /K					
	298,15	323,15	348,15	373,15	398,15	423,15
$10^3 \alpha_p$ /K ⁻¹						
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [BF ₄] ⁻						
0,1	0,602	0,609	0,618	0,626	0,635	0,643
10	0,589	0,596	0,604	0,614	0,624	0,635
20	0,577	0,584	0,592	0,602	0,614	0,628
30	0,565	0,573	0,581	0,592	0,605	0,621
40	0,555	0,562	0,571	0,582	0,597	0,615
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻						
0,1	0,616	0,619	0,623	0,626	0,630	0,633
10	0,601	0,604	0,609	0,616	0,624	0,632
20	0,588	0,592	0,598	0,607	0,619	0,632
30	0,577	0,582	0,589	0,600	0,615	0,632
40	0,568	0,573	0,581	0,594	0,611	0,631
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [C ₂ SO ₄] ⁻						
0,1	0,493	0,496	0,498	0,501	0,504	0,506
10	0,469	0,470	0,472	0,475	0,479	0,485
20	0,447	0,447	0,449	0,452	0,458	0,466
30	0,426	0,426	0,427	0,431	0,439	0,449
40	0,407	0,406	0,408	0,413	0,421	0,435
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,641	0,649	0,658	0,666	0,675	0,684
10	0,625	0,631	0,638	0,645	0,653	0,662
20	0,609	0,614	0,619	0,625	0,632	0,640
30	0,594	0,597	0,601	0,605	0,612	0,621
40	0,580	0,582	0,584	0,587	0,593	0,602
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,662	0,668	0,674	0,680	0,686	0,692
10	0,650	0,655	0,660	0,665	0,670	0,676
20	0,639	0,643	0,647	0,651	0,656	0,662
30	0,628	0,631	0,635	0,639	0,644	0,649
40	0,618	0,621	0,624	0,627	0,632	0,638
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,660	0,667	0,674	0,681	0,689	0,696
10	0,641	0,646	0,651	0,657	0,663	0,671
20	0,623	0,627	0,630	0,635	0,641	0,649
30	0,607	0,609	0,611	0,615	0,621	0,630
40	0,591	0,592	0,594	0,597	0,603	0,612
[C ₄ C ₁ Pyrrro] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,618	0,626	0,634	0,643	0,652	0,661
10	0,602	0,609	0,616	0,624	0,633	0,642
20	0,588	0,593	0,600	0,607	0,615	0,624
30	0,574	0,579	0,584	0,591	0,598	0,608
40	0,561	0,565	0,570	0,576	0,584	0,594

TAB. A.12 – Coefficients de compressibilité isotherme κ_T des liquides ioniques calculés en fonction de la température et de la pression.

p /MPa	T /K					
	298,15	323,15	348,15	373,15	398,15	423,15
κ_T /GPa ⁻¹						
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [BF ₄] ⁻						
0,1	0,360	0,394	0,429	0,463	0,494	0,519
10	0,346	0,378	0,410	0,440	0,468	0,491
20	0,333	0,363	0,392	0,420	0,445	0,466
30	0,321	0,349	0,376	0,402	0,425	0,443
40	0,311	0,336	0,361	0,385	0,406	0,423
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [PF ₆] ⁻						
0,1	0,348	0,389	0,429	0,463	0,487	0,496
10	0,320	0,354	0,386	0,414	0,432	0,440
20	0,295	0,324	0,351	0,373	0,389	0,395
30	0,274	0,299	0,322	0,340	0,353	0,358
40	0,256	0,277	0,297	0,313	0,324	0,328
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [C ₂ SO ₄] ⁻						
0,1	0,733	0,800	0,869	0,939	1,006	1,068
10	0,699	0,759	0,822	0,883	0,943	0,997
20	0,668	0,723	0,779	0,834	0,887	0,935
30	0,640	0,690	0,741	0,791	0,838	0,881
40	0,614	0,660	0,707	0,752	0,795	0,833
[N ₄₁₁₁] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,389	0,433	0,482	0,536	0,593	0,653
10	0,380	0,422	0,469	0,519	0,573	0,628
20	0,372	0,412	0,456	0,504	0,554	0,606
30	0,364	0,402	0,444	0,489	0,537	0,585
40	0,356	0,393	0,433	0,476	0,520	0,566
[C ₂ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,380	0,413	0,449	0,487	0,527	0,569
10	0,366	0,396	0,429	0,464	0,500	0,538
20	0,352	0,381	0,411	0,443	0,476	0,510
30	0,340	0,367	0,395	0,424	0,454	0,485
40	0,329	0,353	0,379	0,406	0,434	0,462
[C ₄ C ₁ IM] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,498	0,551	0,610	0,673	0,740	0,808
10	0,477	0,525	0,578	0,635	0,694	0,754
20	0,457	0,502	0,550	0,601	0,654	0,706
30	0,439	0,480	0,524	0,571	0,618	0,665
40	0,423	0,461	0,501	0,543	0,586	0,628
[C ₄ C ₁ Pyrrro] ⁺ [Ntf ₂] ⁻						
0,1	0,447	0,489	0,535	0,585	0,636	0,689
10	0,430	0,470	0,512	0,557	0,603	0,651
20	0,415	0,451	0,490	0,531	0,574	0,616
30	0,401	0,435	0,471	0,508	0,547	0,586
40	0,387	0,419	0,453	0,487	0,523	0,558

*Données expérimentales obtenues pour l'étude
viscosimétrique*

B.1 Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa des liquides ioniques

TAB. B.1 – Valeurs expérimentales de la viscosité des liquides ioniques en fonction de T .

T /K	$\eta^{exp.}$ /mPa s	$\eta^{cal.}$ /mPa s
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{BF}_4]^- : \eta = 4,1 \cdot 10^{-4} \sqrt{T} \exp\left(\frac{1970}{T-89,6}\right)$		
293,67	109,2	109,4
303,22	75,4	72,2
312,74	50,0	49,5
322,00	35,1	35,3
331,56	24,9	25,6
341,04	19,1	19,1
350,47	14,8	14,6
359,81	11,8	11,4
369,15	9,4	9,1
378,38	7,4	7,3
388,04	5,8	5,9
$x_{eau} = 8,6 \cdot 10^{-3}$		AAD = 1,9 %
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{PF}_6]^- : \eta = 2,43 \cdot 10^{-3} \sqrt{T} \exp\left(\frac{1320}{T-148}\right)$		
293,59	375,9	373,5
302,61	209,1	222,2
312,21	135,0	136,3
321,95	91,6	87,9
331,45	60,3	60,0
340,94	43,1	42,6
350,29	32,0	31,4
360,16	24,2	23,5
369,55	16,8	18,2
378,90	14,0	14,5
388,19	12,8	11,7
$x_{eau} = 3 \cdot 10^{-3}$		AAD = 3,5 %

TAB. B.1 – (Suite) Valeurs expérimentales de la viscosité des liquides ioniques en fonction de T .

T /K	$\eta^{exp.}$ /mPa s	$\eta^{cal.}$ /mPa s
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{C}_2\text{SO}_4]^- : \eta = 5,68 \cdot 10^{-3} \sqrt{T} \exp\left(\frac{945}{T-162}\right)$		
296,80	107,7	108,4
303,52	78,5	78,6
313,05	52,2	52,4
322,51	36,3	36,8
331,97	26,6	26,9
341,41	20,3	20,3
350,81	15,8	15,9
360,20	12,6	12,7
369,06	10,6	10,5
378,90	8,6	8,6
388,19	7,2	7,3
$x_{eau} = 1,3 \cdot 10^{-3}$		AAD = 0,7 %
$[\text{N}_{4111}]^+[\text{Ntf}_2]^- : \eta = 1,75 \cdot 10^{-3} \sqrt{T} \exp\left(\frac{1340}{T-135}\right)$		
293,79	140,7	138,7
303,31	85,5	87,4
312,91	56,5	57,8
322,54	40,0	39,8
331,91	29,1	28,8
341,39	21,0	21,3
350,72	16,0	16,3
359,86	12,9	12,9
368,90	10,7	10,3
378,15	8,4	8,4
388,51	6,6	6,8
$x_{eau} = 1,5 \cdot 10^{-3}$		AAD = 1,7 %

TAB. B.1 – (Suite) Valeurs expérimentales de la viscosité des liquides ioniques en fonction de T .

T /K	$\eta^{exp.}$ /mPa s	$\eta^{cal.}$ /mPa s
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- : \eta = 2,1 \cdot 10^{-4} \sqrt{T} \exp\left(\frac{2240}{T-62,7}\right)$		
293,40	59,8	59,3
302,93	40,6	41,0
312,45	28,7	29,2
321,88	21,5	21,4
331,12	16,2	16,1
340,66	12,4	12,3
350,47	9,6	9,4
359,66	7,5	7,5
368,87	6,2	6,1
377,93	5,1	5,0
387,51	4,2	4,1
$x_{eau} = 1,2 \cdot 10^{-3}$		AAD = 1,4 %
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+[\text{Ntf}_2]^- : \eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \sqrt{T} \exp\left(\frac{1620}{T-81,8}\right)$		
293,39	40,1	40,2
303,48	28,7	28,8
313,03	21,1	21,7
322,59	16,2	16,7
332,12	12,7	13,1
341,45	10,3	10,5
350,79	8,5	8,6
360,16	7,2	7,1
369,23	6,2	6,0
378,90	5,0	5,0
388,19	4,1	4,3
$x_{eau} = 1,1 \cdot 10^{-3}$		AAD = 2,1 %

TAB. B.1 – (Suite) Valeurs expérimentales de la viscosité des liquides ioniques en fonction de T .

T /K	$\eta^{exp.}$ /mPa s	$\eta^{cal.}$ /mPa s
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}]^+[\text{Ntf}_2]^- : \eta = 3,0 \cdot 10^{-4} \sqrt{T} \exp\left(\frac{2070}{T-82,8}\right)$		
293,11	99,1	97,5
302,92	63,3	63,9
312,30	43,9	44,2
323,76	28,9	29,3
333,07	21,6	21,6
343,13	16,0	15,9
353,19	12,0	12,0
363,09	9,3	9,3
373,23	7,4	7,3
383,03	5,9	5,8
393,40	4,7	4,7
403,10	3,9	3,9
413,19	3,1	3,2
$x_{eau} = 1,2 \cdot 10^{-3}$		AAD = 0,9 %

B.2 Résultats en fonction de la température à 0,1 MPa des liquides ioniques saturés par l'eau à 293 K

TAB. B.2 – Valeurs expérimentales de la viscosité des liquides ioniques saturés par l'eau à 293 K en fonction de T .

T /K	$\eta^{exp.}$ /mPa s	$\eta^{cal.}$ /mPa s
[C₄C₁IM]⁺[PF₆]⁻ : $\eta = 2,76 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} \exp\left(\frac{512}{T-198}\right)$		
296,73	84,8	85,0
302,97	60,9	63,1
312,34	41,5	42,9
322,03	30,8	30,7
331,49	23,8	23,3
340,92	17,7	18,3
$x_{eau} = 303 \cdot 10^{-3}$		AAD = 2,2 %
[C₄C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\eta = 1,51 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} \exp\left(\frac{579}{T-173}\right)$		
293,33	32,0	31,8
302,84	22,4	22,7
312,41	17,0	17,0
322,00	13,3	13,2
331,26	10,9	10,7
340,73	8,7	8,8
$x_{eau} = 321 \cdot 10^{-3}$		AAD = 1,0 %
[C₂C₁IM]⁺[Ntf₂]⁻ : $\eta = 1,37 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} \exp\left(\frac{591}{T-165}\right)$		
296,06	21,9	21,4
303,47	16,8	17,0
312,85	13,4	13,2
322,06	10,8	10,6
331,51	8,7	8,7
341,32	7,2	7,2
$x_{eau} = 305 \cdot 10^{-3}$		AAD = 1,3 %
[N₄₁₁₁]⁺[Ntf₂]⁻ : $\eta = 5,61 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} \exp\left(\frac{290}{T-227}\right)$		
293,77	72,6	74,0
303,00	43,4	44,3
312,24	29,8	29,8
321,68	21,7	21,5
331,29	15,6	16,5
341,25	13,3	13,1
$x_{eau} = 242 \cdot 10^{-3}$		AAD = 2,0 %

*Données expérimentales obtenues pour l'étude
de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques
étudiés*

C.1 Solubilité de gaz dans les liquides ioniques étudiés

TAB. C.1 – Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
303,38	777,97	61,60	162,3	+ 0,5
303,90	765,76	62,50	160,0	+ 0,0
303,93	215,88	62,86	159,1	– 0,5
313,99	797,91	75,06	133,2	+ 0,4
323,19	846,66	88,78	112,6	– 0,2
324,06	860,92	90,56	110,4	– 0,7
324,18	824,70	90,58	110,4	– 0,5
334,15	890,28	104,8	95,46	+ 1,5
342,96	910,46	122,4	81,73	– 0,1
343,83	263,87	125,8	79,48	– 1,5
344,27	920,00	123,4	81,01	+ 1,0
C₂H₆				
283,02	793,44	257,6	38,83	+ 0,1
292,98	821,84	286,0	34,97	– 0,5
303,40	798,23	318,1	31,44	+ 0,0
303,43	423,57	316,7	31,57	+ 0,5
313,28	879,51	354,2	28,23	+ 0,4
315,76	831,30	366,2	27,31	– 0,1
323,22	851,22	399,0	25,06	+ 0,0
323,26	452,02	398,4	25,10	+ 0,1
333,08	935,88	449,4	22,25	– 0,3
333,14	877,74	451,9	22,13	– 0,8
343,07	904,02	505,0	19,80	+ 0,0
343,22	480,32	502,6	19,90	+ 0,6
CH₄				
283,05	818,37	794,1	12,59	+ 1,4
292,95	846,06	842,8	11,87	+ 0,4
303,38	465,28	972,9	10,28	– 2,5
303,38	875,48	946,1	10,57	+ 0,3
303,40	865,18	976,0	10,25	– 2,8
313,27	479,89	1117	8,955	– 0,7
313,29	892,81	1110	9,012	– 0,1
323,19	494,57	1315	7,607	+ 2,3
323,20	920,57	1311	7,628	+ 2,5
333,06	959,60	1667	6,000	+ 0,6
333,15	509,48	1643	6,085	+ 2,3
343,04	976,49	2216	4,513	– 3,1
343,09	524,35	2160	4,630	– 0,4

TAB. C.1 – (Suite) Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
O₂				
283,25	765,38	1505	6,644	+ 0,3
293,18	791,18	1552	6,445	+ 0,3
303,40	817,71	1621	6,170	– 0,8
303,40	440,13	1604	6,234	+ 0,2
303,40	823,04	1623	6,161	– 0,9
313,32	848,76	1651	6,056	+ 0,5
313,32	453,29	1659	6,028	+ 0,0
323,16	466,32	1726	5,794	– 0,8
323,23	868,93	1712	5,842	+ 0,1
323,24	874,50	1712	5,842	+ 0,1
333,15	900,10	1737	5,757	+ 1,8
333,28	479,58	1758	5,689	+ 0,6
343,10	925,84	1824	5,483	+ 0,1
343,30	492,74	1854	5,394	– 1,5
N₂				
283,20	810,39	1578	6,338	– 0,2
293,21	837,99	1646	6,076	+ 0,1
303,38	866,11	1789	5,590	– 0,2
303,38	454,34	1773	5,639	+ 0,7
303,40	842,69	1788	5,592	– 0,1
313,27	468,19	1980	5,052	+ 0,4
313,31	869,32	2001	4,998	– 0,6
323,24	482,11	2242	4,460	+ 0,9
323,25	895,99	2277	4,393	– 0,6
333,21	496,04	2610	3,831	+ 0,5
333,28	922,91	2664	3,754	– 1,4
343,14	509,83	3064	3,264	+ 0,6
H₂				
278,20	766,95	1990	5,026	+ 0,1
283,29	780,36	1941	5,152	+ 0,3
285,25	785,52	1940	5,156	+ 0,1
288,30	793,57	1939	5,158	+ 0,2
290,37	799,02	1947	5,136	+ 0,2
293,36	806,92	1974	5,065	– 0,2
298,34	820,10	2036	4,911	– 0,3
303,33	433,57	2144	4,664	– 1,0
303,41	802,30	2143	4,666	– 0,9
313,25	859,61	2391	4,183	+ 0,4
313,30	827,57	2413	4,144	– 0,5
323,22	460,10	2802	3,569	+ 0,9
323,24	852,90	2780	3,598	+ 1,7
333,17	878,29	3437	2,910	+ 0,1
343,06	486,58	4318	2,316	– 0,6
343,11	903,62	4318	2,316	– 0,5

TAB. C.1 – (Suite) Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
Ar				
283,01	803,86	1341	7,455	– 0,3
293,47	846,91	1402	7,131	+ 0,1
303,37	859,58	1515	6,602	+ 0,7
313,29	886,81	1698	5,890	+ 0,5
323,17	913,97	1983	5,042	– 1,5
323,33	930,37	1962	5,097	– 0,2
333,11	941,16	2269	4,408	+ 0,5
342,96	968,08	2679	3,732	+ 0,6
343,02	985,32	2707	3,694	– 0,3
CO				
283,18	798,86	1717	5,825	+ 0,1
293,16	825,82	1726	5,825	– 0,1
303,39	802,03	1742	5,740	– 0,5
303,39	853,42	1734	5,740	+ 0,0
313,27	879,97	1742	5,768	+ 0,0
313,28	826,96	1724	5,740	+ 1,0
323,20	852,03	1765	5,800	– 0,7
333,09	876,86	1758	5,665	+ 0,3
343,04	901,82	1775	5,687	– 0,1

TAB. C.2 – Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
283,15	686,80	37,99	263,2	+ 0,2
293,17	724,99	46,96	213,0	+ 0,0
303,37	785,20	57,31	174,5	- 0,1
303,38	761,67	57,31	174,5	- 0,1
303,38	384,36	57,47	174,0	- 0,4
313,29	405,64	68,46	146,1	+ 0,1
313,29	819,99	68,48	146,0	+ 0,0
323,20	828,01	80,78	123,8	+ 0,2
323,28	425,89	80,55	124,1	+ 0,7
325,64	861,75	84,46	118,4	- 0,2
333,07	885,97	94,88	105,4	- 0,2
333,09	445,44	94,50	105,8	+ 0,2
342,99	917,51	109,9	90,97	- 0,2
343,04	464,29	109,8	91,08	+ 0,0
C₂H₆				
283,30	796,84	200,4	49,90	+ 0,5
293,28	825,65	222,4	44,95	- 0,2
303,36	775,66	254,1	39,35	- 0,5
303,40	410,14	254,0	39,37	- 0,4
303,38	855,20	253,7	39,42	- 0,3
313,27	802,15	295,8	33,80	- 0,3
323,21	828,76	349,0	28,65	+ 0,7
323,41	439,67	349,2	28,64	+ 1,0
333,13	855,48	424,2	23,57	+ 0,2
343,10	882,24	524,6	19,06	- 0,7
343,12	469,12	521,2	19,19	+ 0,0
CH₄				
283,31	789,70	636,7	15,71	+ 0,4
293,27	816,75	694,5	14,40	- 0,1
303,34	843,98	748,9	13,35	+ 1,3
303,37	851,75	766,4	13,05	- 1,0
303,40	456,54	772,0	12,95	- 1,7
313,28	878,79	833,9	11,99	+ 0,0
323,19	905,83	914,7	10,93	+ 0,5
323,20	484,55	911,2	10,97	+ 0,9
333,10	932,85	1015	9,852	+ 0,2
343,05	512,64	1124	8,897	+ 0,3
343,08	960,04	1139	8,779	- 1,0

TAB. C.2 – (Suite) Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
O₂				
283,18	738,78	938,0	10,66	+ 0,7
292,97	763,54	1025	9,759	– 0,1
303,36	435,75	1129	8,857	– 0,9
303,37	812,31	1129	8,857	– 0,9
303,40	789,85	1126	8,880	– 0,6
313,28	837,91	1212	8,254	+ 0,6
323,08	462,07	1323	7,557	+ 0,5
323,23	863,59	1316	7,600	+ 1,2
333,17	889,21	1441	6,942	+ 0,9
343,00	488,57	1610	6,210	– 1,5
343,13	914,87	1587	6,302	+ 0,1
N₂				
283,27	787,20	914,5	10,94	– 0,3
293,33	814,68	1101	9,082	+ 0,3
303,39	788,28	1291	7,747	+ 0,5
303,41	421,79	1299	7,701	– 0,1
308,33	855,33	1393	7,181	– 0,1
313,26	434,67	1481	6,750	+ 0,0
313,27	813,18	1483	6,746	– 0,0
323,22	447,53	1658	6,031	+ 0,0
323,24	838,16	1663	6,012	– 0,3
333,19	460,31	1824	5,483	– 0,1
333,20	863,01	1828	5,472	– 0,3
343,12	472,90	1963	5,094	+ 0,3
343,15	887,72	1967	5,083	+ 0,1
H₂				
283,40	764,43	3571	2,801	– 0,2
293,40	789,78	2444	4,091	+ 0,1
303,39	450,46	1988	5,031	+ 0,1
303,39	815,13	1986	5,035	+ 0,2
303,40	835,71	1994	5,016	– 0,2
308,17	827,27	1891	5,288	+ 0,4
313,28	840,34	1879	5,321	– 0,9
313,29	861,54	1858	5,383	+ 0,3
313,79	464,29	1856	5,387	+ 0,3
318,16	852,84	1877	5,327	+ 0,3
323,17	887,60	1963	5,094	– 0,5
323,23	477,14	1958	5,107	– 0,2
333,19	914,15	2258	4,429	– 0,1
343,12	940,59	2816	3,552	+ 0,0
343,14	917,32	2808	3,561	+ 0,3

TAB. C.2 – (Suite) Valeurs expérimentales de la solubilité des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
Ar				
283,40	793,49	861,3	11,61	+ 0,7
293,39	820,76	963,8	10,38	– 1,0
303,41	840,18	1048	9,539	– 0,3
303,43	451,79	1046	9,557	– 0,1
313,32	866,73	1137	8,796	+ 0,1
313,32	465,56	1133	8,826	+ 0,5
323,28	893,36	1235	8,100	+ 0,1
333,17	919,72	1339	7,467	– 0,3
333,21	493,01	1322	7,564	+ 1,0
343,11	946,16	1454	6,877	– 1,2
343,15	506,63	1429	6,998	+ 0,6
CO				
283,16	824,41	1202	8,320	+ 0,5
293,20	852,49	1236	8,089	– 1,0
303,38	880,82	1242	8,089	+ 0,2
303,41	805,59	1242	8,055	+ 0,2
313,33	805,59	1266	7,897	+ 0,1
323,25	855,99	1292	7,741	+ 0,2
333,57	882,12	1327	7,536	– 0,2
343,27	906,62	1356	7,372	– 0,1

TAB. C.3 – Valeurs expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
283,36	675,30	23,91	418,2	– 0,4
293,25	715,64	29,95	333,8	+ 0,2
303,21	752,47	36,41	274,6	+ 0,2
303,23	958,23	36,57	273,5	+ 0,6
303,26	933,69	36,45	274,4	+ 0,2
313,36	1001,18	43,51	229,8	+ 0,3
313,39	971,94	43,23	231,3	– 0,4
323,22	820,01	50,76	197,0	+ 0,3
323,48	1042,44	51,08	195,8	+ 0,5
323,61	1008,86	50,19	199,2	– 1,4
333,70	1082,50	59,09	169,2	+ 0,8
333,76	1044,78	57,69	173,3	– 1,7
343,78	1120,07	66,52	150,3	+ 0,1
343,79	1080,57	67,01	149,2	+ 0,8
H₂				
283,45	761,03	1274	7,850	– 0,0
293,30	748,70	1328	7,533	– 0,2
293,41	786,80	1334	7,498	+ 0,2
303,24	812,22	1427	7,009	+ 0,3
303,42	773,63	1422	7,034	– 0,2
313,31	838,26	1551	6,446	– 0,2
323,25	822,43	1735	5,764	+ 0,7
323,28	864,01	1717	5,826	– 0,4
333,12	889,40	1925	5,195	– 0,3
343,08	915,05	2181	4,585	– 0,4
343,13	871,18	2201	4,542	+ 0,5

TAB. C.4 – Valeurs expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
283,43	650,49	24,88	402,0	+ 0,2
293,39	691,74	31,06	322,0	– 0,2
303,39	729,85	37,90	263,8	– 0,1
323,22	799,32	53,75	186,0	+ 0,3
343,07	863,61	72,99	137,0	– 0,1
H₂				
282,98	806,80	1351	7,400	+ 0,2
293,10	834,59	1428	7,002	– 0,4
303,38	801,90	1534	6,520	– 0,0
303,43	433,75	1535	6,515	– 0,1
304,35	865,47	1539	6,496	+ 0,4
313,19	826,88	1677	5,962	+ 0,1
313,28	446,86	1685	5,936	– 0,3
323,18	460,01	1867	5,355	+ 0,1
325,15	857,35	1910	5,237	+ 0,1
333,03	877,36	2104	4,754	– 0,0
333,09	473,13	2103	4,756	+ 0,1
343,05	902,80	2395	4,176	– 0,0
343,07	486,32	2397	4,172	– 0,1

TAB. C.5 – Valeurs expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
282,94	692,44	23,78	420,5	+ 0,2
290,17	725,19	27,93	358,0	– 0,3
303,38	360,61	36,13	276,8	+ 0,3
303,38	779,81	36,20	276,2	+ 0,1
303,39	753,25	36,34	275,2	– 0,3
313,24	383,51	43,33	230,8	+ 0,2
313,28	818,72	43,51	229,8	– 0,1
323,15	405,20	51,36	194,7	+ 0,1
323,19	824,23	51,54	194,0	– 0,1
333,09	425,91	60,28	165,9	+ 0,0
343,00	445,54	69,95	143,0	– 0,0
343,07	890,12	70,02	142,8	– 0,0
H₂				
282,93	790,55	1117	8,949	– 0,0
292,61	816,51	1131	8,845	– 0,0
303,35	461,05	1169	8,552	+ 0,4
303,38	845,38	1175	8,508	– 0,1
303,40	826,75	1176	8,506	– 0,2
313,29	871,97	1240	8,067	– 0,1
313,29	475,04	1233	8,110	+ 0,5
323,16	898,44	1328	7,530	– 0,1
323,18	489,00	1332	7,508	– 0,4
323,24	878,71	1329	7,522	– 0,2
333,07	925,01	1439	6,947	– 0,2
333,27	904,94	1433	6,977	+ 0,4
343,02	925,01	1572	6,360	+ 0,0

TAB. C.6 – Valeurs expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone et de l'hydrogène dans le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$ exprimée en constante de Henry et en fraction molaire ramenée à une pression de 1 bar.

T /K	$10^2 p$ /Pa	$10^5 K_H$ /Pa	$10^{-4} x_2$	δ /%
CO₂				
283,32	380,10	62,13	160,9	– 0,1
293,48	402,72	77,22	129,5	+ 0,2
303,38	836,77	94,28	106,1	+ 0,1
303,39	777,62	94,52	105,8	– 0,1
313,28	869,49	113,2	88,37	+ 0,4
313,28	443,24	114,1	87,68	– 0,4
314,68	813,40	117,0	85,50	– 0,4
323,18	901,28	134,2	74,51	+ 0,6
323,24	839,67	135,7	73,69	– 0,4
333,12	932,51	158,1	63,24	+ 0,5
333,14	869,20	159,0	62,89	– 0,0
333,16	479,90	159,5	62,70	– 0,3
343,08	898,46	186,0	53,75	– 0,4
343,12	963,32	184,7	54,13	+ 0,3
H₂				
283,16	779,45	2492	4,013	– 0,3
292,93	804,85	2143	4,666	+ 0,1
303,39	499,66	2056	4,863	+ 0,6
303,39	832,19	2062	4,850	+ 0,3
303,42	921,92	2071	4,828	– 0,1
316,29	959,48	2280	4,387	– 0,4
323,29	980,04	2544	3,931	– 1,1
324,27	531,49	2516	3,974	+ 1,7
333,12	1008,87	3071	3,256	– 0,4
333,22	545,39	3107	3,218	– 1,3
343,13	1038,24	3894	2,568	+ 0,9
343,13	937,32	3924	2,548	+ 0,1

C.2 Propriétés thermodynamiques de solvation

TAB. C.7 – Propriétés thermodynamiques de solvation des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[BF_4]^-$.

T / K	$\Delta G_{solv.}^{\infty} / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta H_{solv.}^{\infty} / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S_{solv.}^{\infty} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CO₂			
283	8,750	– 13,9	– 80,1
293	9,557	– 14,3	– 81,3
303	10,38	– 14,6	– 82,3
313	11,20	– 14,8	– 83,0
323	12,03	– 14,9	– 83,5
333	12,87	– 15,0	– 83,7
343	13,71	– 15,0	– 83,8
C₂H₆			
283	13,06	– 6,77	– 70,1
293	13,77	– 7,51	– 72,6
303	14,51	– 8,31	– 75,3
313	15,28	– 9,16	– 78,1
323	16,07	– 10,1	– 81,0
333	16,90	– 11,0	– 83,9
343	17,75	– 12,1	– 86,9
CH₄			
283	15,72	– 3,24	– 67,0
293	16,44	– 6,28	– 77,5
303	17,27	– 9,71	– 89,1
313	18,23	– 13,6	– 102
323	19,31	– 17,9	– 115
333	20,53	– 22,6	– 130
343	21,90	– 27,8	– 145
O₂			
283	17,22	– 2,06	– 68,1
293	17,91	– 2,23	– 68,7
303	18,60	– 2,40	– 69,3
313	19,29	– 2,59	– 69,9
323	19,99	– 2,78	– 70,5
333	20,70	– 2,99	– 71,1
343	21,42	– 3,20	– 71,8

TAB. C.7 – (Suite) Propriétés thermodynamiques de solvation des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+ [BF_4]^-$.

T /K	$\Delta G_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{solv.}^\infty$ /J mol ⁻¹ K ⁻¹
N₂			
283	17,30	- 2,92	- 71,5
293	18,05	- 4,80	- 78,0
303	18,87	- 6,92	- 85,1
313	19,75	- 9,28	- 92,8
323	20,72	- 11,9	- 101
333	21,78	- 14,8	- 110
343	22,92	- 18,0	- 119
H₂			
283	17,82	- 0,09	- 63,3
293	18,50	- 3,24	- 74,2
303	19,30	- 6,83	- 86,3
313	20,23	- 10,9	- 99,4
323	21,30	- 15,4	- 114
333	22,51	- 20,4	- 129
343	23,88	- 26,0	- 145
Ar			
283	16,92	- 3,14	- 70,9
293	17,66	- 5,07	- 77,6
303	18,47	- 7,24	- 84,9
313	19,36	- 9,66	- 92,7
323	20,33	- 12,4	- 101
333	21,39	- 15,3	- 110
343	22,54	- 18,6	- 120
CO			
283	17,53	- 0,24	- 62,8
293	18,16	- 0,31	- 63,0
303	18,79	- 0,37	- 63,2
313	19,42	- 0,44	- 63,5
323	20,06	- 0,52	- 63,7
333	20,70	- 0,60	- 63,9
343	21,34	- 0,69	- 64,2

TAB. C.8 – Propriétés thermodynamiques de solvation des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+[PF_6]^-$.

T / K	$\Delta G_{solv.}^{\infty} / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta H_{solv.}^{\infty} / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S_{solv.}^{\infty} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CO₂			
283	8,561	– 14,1	– 80,2
293	9,366	– 14,3	– 80,8
303	10,18	– 14,4	– 81,1
313	10,99	– 14,4	– 81,0
323	11,79	– 14,3	– 80,7
333	12,60	– 14,1	– 80,0
343	13,39	– 13,7	– 79,1
C₂H₆			
283	12,46	– 6,43	– 66,8
293	13,16	– 8,41	– 73,6
303	13,94	– 10,6	– 81,0
313	14,79	– 13,1	– 88,9
323	15,72	– 15,7	– 97,4
333	16,73	– 18,7	– 106
343	17,85	– 21,9	– 116
CH₄			
283	15,19	– 5,44	– 72,9
293	15,94	– 6,16	– 75,4
303	16,70	– 6,93	– 78,0
313	17,50	– 7,76	– 80,7
323	18,32	– 8,66	– 83,5
333	19,17	– 9,62	– 86,4
343	20,05	– 10,6	– 89,5
O₂			
283	16,12	– 5,44	– 76,2
293	16,89	– 5,95	– 77,9
303	17,68	– 6,50	– 79,8
313	18,48	– 7,07	– 81,6
323	19,31	– 7,68	– 83,6
333	20,16	– 8,32	– 85,5
343	21,02	– 9,00	– 87,5

TAB. C.8 – (Suite) Propriétés thermodynamiques de solvation des huit gaz sélectionnés dans le $[C_4C_1IM]^+ [PF_6]^-$.

T /K	$\Delta G_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{solv.}^\infty$ /J mol ⁻¹ K ⁻¹
N₂			
283	16,03	- 12,9	- 102
293	17,05	- 12,3	- 100
303	18,04	- 11,4	- 97,3
313	18,99	- 10,4	- 93,9
323	19,91	- 9,16	- 90,0
333	20,79	- 7,69	- 85,5
343	21,62	- 5,98	- 80,5
H₂			
283	19,29	+ 31,6	+ 43,6
293	19,04	+ 21,1	+ 6,89
303	19,15	+ 10,6	- 28,1
313	19,59	+ 0,60	- 60,7
323	20,35	- 8,71	- 90,0
333	21,38	- 17,0	- 115
343	22,64	- 23,9	- 136
Ar			
283	15,91	- 6,46	- 79,0
293	16,70	- 6,63	- 79,6
303	17,50	- 6,77	- 80,1
313	18,31	- 6,89	- 80,5
323	19,11	- 6,98	- 80,8
333	19,92	- 7,03	- 80,9
343	20,73	- 7,06	- 81,0
CO			
283	16,70	- 0,86	- 62,0
293	17,32	- 1,08	- 62,8
303	17,95	- 1,32	- 63,6
313	18,59	- 1,58	- 64,4
323	19,24	- 1,87	- 65,4
333	19,90	- 2,18	- 66,3
343	20,57	- 2,53	- 67,3

TAB. C.9 – Propriétés thermodynamiques de solvation du dioxyde de carbone dans le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$, le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ et le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$.

T / K	$\Delta G_{solv.}^\infty / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta H_{solv.}^\infty / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S_{solv.}^\infty / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$			
283	7,464	– 14,7	– 78,5
293	8,247	– 14,6	– 78,1
303	9,026	– 14,5	– 77,8
313	9,802	– 14,4	– 77,5
323	10,58	– 14,4	– 77,2
333	11,35	– 14,3	– 76,9
343	12,11	– 14,2	– 76,7
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$			
283	7,460	– 15,7	– 81,7
293	8,264	– 14,9	– 79,0
303	9,042	– 14,2	– 76,6
313	9,797	– 13,5	– 74,4
323	10,53	– 12,9	– 72,4
333	11,25	– 12,3	– 70,6
343	11,94	– 11,7	– 68,9
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$			
283	7,543	– 15,3	– 80,7
293	8,345	– 15,0	– 79,7
303	9,137	– 14,7	– 78,8
313	9,921	– 14,5	– 78,0
323	10,70	– 14,3	– 77,3
333	11,47	– 14,0	– 76,6
343	12,23	– 13,8	– 76,0
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$			
283	9,698	– 15,0	– 87,3
293	10,57	– 14,9	– 87,0
303	11,44	– 14,8	– 86,7
313	12,30	– 14,8	– 86,5
323	13,17	– 14,7	– 86,2
333	14,03	– 14,6	– 86,0
343	14,89	– 14,6	– 85,9

TAB. C.10 – Propriétés thermodynamiques de solvation de l'hydrogène dans le $[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$, le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ et le $[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$.

T /K	$\Delta G_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{solv.}^\infty$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{solv.}^\infty$ /J mol ⁻¹ K ⁻¹
$[N_{4111}]^+[Ntf_2]^-$			
283	16,51	+ 0,05	- 58,2
293	17,13	- 1,76	- 64,5
303	17,80	- 3,45	- 70,2
313	18,53	- 5,04	- 75,3
323	19,31	- 6,53	- 80,0
333	20,13	- 7,93	- 84,3
343	20,99	- 9,25	- 88,2
$[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$			
283	16,82	- 1,86	- 66,0
293	17,52	- 3,98	- 73,4
303	18,29	- 5,95	- 80,0
313	19,12	- 7,80	- 86,0
323	20,00	- 9,54	- 91,5
333	20,94	- 11,2	- 96,4
343	21,93	- 12,7	- 101
$[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$			
283	16,97	- 2,28	- 68,0
293	17,68	- 4,37	- 75,3
303	18,47	- 6,33	- 81,9
313	19,32	- 8,17	- 87,8
323	20,23	- 9,89	- 93,2
333	21,18	- 11,5	- 98,2
343	22,19	- 13,0	- 103
$[C_2C_1IM]^+[C_2SO_4]^-$			
283	18,40	+ 14,4	- 14,1
293	18,69	+ 6,43	- 41,8
303	19,23	- 1,04	- 66,9
313	20,02	- 8,03	- 89,6
323	21,02	- 14,6	- 110
333	22,21	- 20,8	- 129
343	23,59	- 26,6	- 146

*Données expérimentales obtenues pour l'étude
de la miscibilité liquide-liquide*

D.1 Miscibilité des alcools dans le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ TAB. D.1 – Valeurs expérimentales de la température du changement du nombre de phase de trois systèmes contenant les trois alcools sélectionnés avec le $[C_4C_1IM]^+[Ntf_2]^-$, selon sa quantité en eau (exprimée en ppm), en fonction des massique et molaire de liquide ionique à pression atmosphérique.

160 ppm			480 ppm		
w_{IL}	x_{IL}	T /K	w_{IL}	x_{IL}	T /K
Cyclohexanol					
0,1274	0,0337	313,5	0,0711	0,0180	306,1
0,1796	0,0497	316,4	0,0877	0,0224	308,9
0,2352	0,0684	318,0	0,2654	0,0794	318,4
0,3395	0,1093	319,2	0,4727	0,1763	318,9
0,4201	0,1475	319,2	0,5718	0,2418	317,6
0,5324	0,2138	318,4	0,8033	0,4938	300,6
0,6428	0,3006	315,2			
0,7048	0,3632	311,5			
0,7499	0,4173	307,5			
Hexan-1,2-diol					
0,1131	0,0347	312,4	0,0802	0,0240	304,5
0,1726	0,0555	320,3	0,2845	0,1008	326,5
0,2376	0,0807	324,6	0,5157	0,2308	328,2
0,3584	0,1360	327,9	0,5675	0,2699	328,0
0,4500	0,1874	328,2	0,6606	0,3542	326,5
0,5916	0,2899	327,9	0,8688	0,6511	307,1
0,6830	0,3778	325,9			
0,7221	0,4227	324,1			
0,7781	0,4970	320,0			
0,8380	0,5931	312,7			
Hexan-1-ol					
0,1185	0,0317	324,48			
0,1587	0,0439	327,87			
0,2872	0,0894	332,16			
0,2874	0,0895	332,07			
0,5077	0,2008	332,61			
0,6199	0,2844	330,94			
0,7449	0,4157	324,03			
0,8075	0,5054	316,28			

D.2 Miscibilité de l'eau dans le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$

TAB. D.2 – Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges ($p_{sat.}^{m.}$) contenant l'eau et le $[C_2C_1IM]^+[Ntf_2]^-$ en fonction de fraction molaire en eau sur deux isothermes. Les déviations (δ /%) ont été calculées en prenant comme référence les valeurs des pressions de vapeur saturante de l'eau sur ces deux isothermes [197].

x_{eau}	$p_{sat.}^{eau}$ /mbar	$p_{sat.}^{m.}$ /mbar	δ /%
$T = 292,75$ K			
1	22,83	22,83	0
0,741	22,88	22,86	+ 0,10
0,643	22,82	22,80	+ 0,06
0,548	22,83	22,81	+ 0,06
0,293	22,83	21,78	+ 4,60
0,272	22,82	20,81	+ 8,80
0,242	22,82	18,16	+ 20,4
0	0	0	0
$T = 303,20$ K			
1	42,61	42,61	0
0,729	42,63	42,63	– 0,01
0,676	42,61	42,55	+ 0,15
0,514	42,61	42,70	– 0,20
0,311	42,58	38,94	+ 8,54
0,205	42,61	26,08	+ 38,8
0,175	42,61	21,46	+ 49,6
0	0	0	0

Bibliographie

- [1] C. Clicquot de Mentque, *Environnement Magazine*, 66, **2001**, 1593.
- [2] Rapport CITEPA, "*Inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France au titre de la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques*", Paris, **2004**.
- [3] M. Popescu, *Poll. Atmos.*, 123, **1999**, 41.
- [4] Ademe, Ministère de l'Environnement, "*La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie*", **2000**, 18.
- [5] P. T. Anastas, J. C. Warner, "*Green Chemistry-Theory and Practise*", University Press Oxford, **1998**.
- [6] J. Jacquemin, S. Siffert, J. F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukais, *Stud. Surf. Science Cata.*, 142, **2002**, 699.
- [7] C. A. Eckert, D. Bush, J. S. Brown, C. L. Liotta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2000**, 4615.
- [8] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChE*, 47, **2001**, 2384.
- [9] S. J. Tavener, J. H. Clark, *J. Fluorine Chem.*, 123, **2003**, 31.
- [10] Designing Solvent Solutions, *Chem. and Eng. News*, Oct.13, **2003**, 66.
- [11] K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke, S. M. Howdle, M. P. Heitz, F. V. Bright, C. Carlier, T. W. Randolph, *Science*, 271, **1996**, 624.
- [12] L. A. Blanchard, Z. Y. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 2437.
- [13] P. Muthukumar, R. A. Gupta, "*Abstract of the 9th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design*", Kurashiki, Japan, **2001**.

- [14] J. Planeta, P. Karasek, M. Roth, *Green Chem.*, 8, **2006**, 70.
- [15] O. Wachen, K. Himmler, B. Cornes, *Catal. Today*, 42, **1998**, 373.
- [16] Rhône-Poulenc (E. G Kunzu), Fr 2.349.562, 2.366.237 and 2.733.516, **1976**.
- [17] C. J. Li, T. H. Chan, "*Organics Reactions in Aqueous Media*", Wiley Interscience, **1997**, New York, USA.
- [18] N. B. Vargaftik, "*Table on the thermophysical properties of liquids and gases*", Hemisphere Publishing Corporation, **1975**.
- [19] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 6421.
- [20] M. Türk, *J. Supercrit. Fluids*, 15, **1999**, 79.
- [21] S. D. Yeo, J. H. Choi, T. J. Lee, *J. Supercrit. Fluids*, 16, **2000**, 235.
- [22] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science*, 266, **1994**, 72.
- [23] J. S. Rowlinson, F. L. Swinson, "*Liquids and Liquid Mixtures*", 3rd ed. Butterworths, London, **1982**.
- [24] J. G. Riess, *New J. Chem.*, 19, **1995**, 891.
- [25] J. G. Riess, *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 2797.
- [26] E. G. Shutt, D. H. Klein, R. M. Mattrey, J. G. Riess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, **2003**, 3128.
- [27] A. Tressaud, *Lettre des Sciences Chimiques*, 77, **2002**, 4.
- [28] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399.
- [29] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci; (St Petesburg)*, **1914**, 1800.
- [30] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 4, **2002**, 73.
- [31] C. L. Hussey, *Advances in Molten Salt Chemistry*, 5, **1983**, 185.
- [32] T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, **1999**, 2071.
- [33] B. Wu, R. G. Reddy, R. D. Rogers, "*Novel Ionic Liquid Thermal Storage for Solar Thermal Electric Power Systems*". *Proceedings of Solar Forum 2001. "Solar Energy : The Power to Choose"*, April 21-25, **2001**, Washington, DC.
- [34] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 21, **1982**, 1263.
- [35] A. K. Abdul-Sada, M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *Chem. Commun.*, **1986**, 1753.

- [36] C. J. J. R. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini, W. W. Adams, *J. Mol. Struct.*, 213, **1989**, 25.
- [37] A. A. Fanin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, **1984**, 2614.
- [38] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 4, **2002**, 73.
- [39] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- [40] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Organometallics*, 17, **1998**, 815.
- [41] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 5, **2003**, 361.
- [42] E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proc. of 8th Int. Symp. Molten Salts*, **1992**, 386.
- [43] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 1168.
- [44] P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bösmann, *Green Chem.*, 4, **2002**, 400.
- [45] J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chem.*, 4, **2002**, 223.
- [46] C. Comyns, N. Karodia, S. Zeler, J. A. Andersen, *Catal. Lett.*, 67, **2000**, 113.
- [47] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B.*, 103, **1999**, 4164.
- [48] H. D. Davis Jr., K. J. Forrester, *Tetra. Lett.*, 40, **1999**, 1621.
- [49] J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 48, **2003**, 1707.
- [50] Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, 44, **2005**, 1704.
- [51] Y. F. Hu, C. M. Xu, *Chem. Rev.*, sous presse, **2006**.
- [52] Out of the ivory tower, *Chem. and Eng. News*, April 24, **2006**, 15.
- [53] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3667.
- [54] C. C. Tzschuche, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, **2002**, 3964.
- [55] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetra. Lett.*, 40, **1999**, 793.
- [56] M. Picquet, D. Poinot, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *Topics in Catalysis*, 29, **2004**, 139.

- [57] H. Olivier-Boubigou, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 146, **1999**, 285.
- [58] F. Favre, A. Forestière, F. Hugues, H. Olivier-Boubigou, J. A. Chodorge, *Pétrole et techniques*, 441, **2003**, 104.
- [59] C. M. Gordon, *Appl. Catal. A : General*, 222, **2001**, 101.
- [60] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedragger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, *Green Chem.*, 4, **2002**, 147.
- [61] M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, J. L. Atwood, *J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 841.
- [62] BASF'S Smart Ionic Liquid, *Chem. and Eng. News*, March 31, **2003**, 9.
- [63] J. H. Davis Jr., C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, "Synthesis and Purification of Ionic Liquids" dans "Ionic Liquids in Synthesis", P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, 12-40.
- [64] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, 439, **2006**, 831.
- [65] P. Wasserscheid, *Nature*, 439, **2006**, 797.
- [66] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A*, 110, **2006**, 7303.
- [67] Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strachan, *Electrochim. Acta*, 439, **2005**, 158.
- [68] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 6040.
- [69] J. A. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, *Green Chem.*, 3, **2001**, 33.
- [70] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure App. Chem.*, 72, **2000**, 2275.
- [71] P. J. Scammells, J. L. Scott, R. D. Singer, *Aust. J. Chem.*, 58, **2005**, 155.
- [72] N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammells, *Green Chem.*, 6, **2004**, 166.
- [73] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, *Green Chem.*, 7, **2005**, 9.
- [74] N. Gathergood, P. J. Scammells, M. T. Garcia, *Green Chem.*, 8, **2006**, 156.
- [75] Site Internet : <http://www.ecotoxique.com>.
- [76] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nückter, J. Filser, *Green Chem.*, 5, **2003**, 136.

- [77] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Störmann, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chem.*, 6, **2004**, 286.
- [78] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Sörmann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thöming, *Green Chem.*, 7, **2005**, 362.
- [79] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, S. B. Memon, G. A. Caldwell, K. A. Caldwell, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2004**, 668.
- [80] M. Matsumoto, K. Mochiduki, K. Kondo, *J. Biosci. and Bioeng.*, 98, **2004**, 344.
- [81] P. Stepnowski, A. C. Skladanowski, A. Ludwiczak, E. Laczynska, *Hum. Exp. Toxicol.*, 23, **2004**, 513.
- [82] E. B. Carter, S. L. Culver, P. A. Fox, R. D. Goode, I. Ntai, M. D. Tickell, R. K. Traylor, N. W. Hoffman, J. H. Davis Jr., *Chem. Commun.*, **2004**, 630.
- [83] K. M. Docherty, C. F. Kulpa Jr., *Green Chem.*, 7, **2005**, 185.
- [84] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, E. J. Maginn, *Green Chem.*, 8, **2006**, 82.
- [85] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 6366.
- [86] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006**, 11.
- [87] A. Shariati, C. J. Peters, *J. Supercrit. Fluids*, 34, **2005**, 171.
- [88] P. Husson-Borg, V. Majer, M. F. Costa Gomes, *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003**, 480.
- [89] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 105, **2000**, 221.
- [90] R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria*, 231, **2005**, 38.
- [91] W. Wagner, R. Kleinrahm, H. W. Losch, J. T. R. Watson, V. Majer, A. A. H. Pádua, L. Woolf, J. C. Holste, A. M. De Figueiredo Palavra, K. Fujii, J. W. Stansfeld, *"Experimental Thermodynamics, Vol. VI : Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases"*, A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, W. A. Wakeham (Eds), IUPAC, Elsevier, Amsterdam, Chapitre 5, **2003**, 125-236.
- [92] A. R. H. Goodwin, J. P. M. Trusler, *"Experimental Thermodynamics, Vol. VI : Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases"*, A. R. H. Goodwin, K. N. Marsh, W. A. Wakeham (Eds), IUPAC, Elsevier, Amsterdam, Chapitre 6, **2003**, 237-323.

- [93] O. Kratky, H. Leopold, H. Z. Stabinger, *Z. Angew. Physik.*, 27, **1969**, 273.
- [94] A. A. H. Pádua, J. M. N. A. Fareleira, J. C. G. Calado, W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.*, 15, **1994**, 229.
- [95] D. Ambrose, L. Covini, "Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties", K. N. Marsh (Ed.), IUPAC, Blackwell, **1987**, 165.
- [96] B. Lagourette, C. Boned, H. saint-Guirons, P. Xans, H. Zhou, *M. Sci. Techn.*, 3, **1992**, 699.
- [97] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Pádua, V. Majer, 8, *Green Chem.*, **2006**, 172.
- [98] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95, **1998**, 1626.
- [99] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, "Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids" dans "In Clean Solvents : Alternative Media for Chemical Reactions and Processing", M. Abraham, L. Moens (Eds.), ACS Symposium Series 819, American Chemical Society : Washington DC, **2002**, 34-49.
- [100] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 16593.
- [101] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 954.
- [102] R. Gomes de Azevedo, J. M. S. S. Esperança, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, H. J. R. Guedes, M. Nunes da Ponte, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 997.
- [103] L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydlowski, C. A. Cerdeirina, J. Troncoso, L. Romani, J. M. S. S. Esperanca, H. J. R. Guedes, H. C. A. de Sousa, *Green Chem.*, 6, **2004**, 369.
- [104] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 4453.
- [105] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, 3, **2002**, 161.
- [106] Z. Gu, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, 47, **2002**, 339.
- [107] G. J. Kabo, A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich, *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 453.
- [108] K. R. Harris, L. A. Woolf, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 1777.
- [109] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *Fluid Phase Equilibria*, 228-229, **2005**, 207.

- [110] M. Krummen, P. Wassercheid, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data*, 47, **2002**, 1411.
- [111] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 6103.
- [112] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 4603.
- [113] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 2833.
- [114] R. Gomes de Azevedo, J. M. S. S. Esperança, J. Szydlowski, Z. P. Visak, P. F. Pires, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 888.
- [115] J. Z. Yang, X. M. Lu, J. S. Gui, W. G. Xu, H. W. Li, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 1250.
- [116] Out of the ivory tower, *Chem. and Eng. News*, April 24, **2006**, 19.
- [117] S. Zhang, X. Li, H. Chen, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 760.
- [118] U. Domanska, A. Pobudkowska, A. Wisniewska, *J. Solution Chem.*, 35, **2006**, 311.
- [119] M. T. Zafarani, H. Shekaari, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 1029.
- [120] J. Wang, A. Zhu, Y. Zhao, K. Zhuo, *J. Solution Chem.*, 34, **2005**, 585.
- [121] J. Wang, A. Zhu, Y. Zhao, K. Zhuo, *Green Chem.*, 5, **2003**, 618.
- [122] A. Arce, E. Rodil, A. Soto, *J. Solution Chem.*, 35, **2006**, 63.
- [123] A. Heintz, D. Klasen, J. K. Lehmann, *J. Solution Chem.*, 31, **2002**, 467.
- [124] A. B. Pereiro, E. Tojo, A. Rodriguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, **2006**, 651.
- [125] J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, M. Blesic, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006**, 237.
- [126] L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, R. Gomes de Azevedo, J. M. S. S. Esperança, M. Nunes da Ponte, H. J. R. Guedes, H. C. de Sousa, J. Szydlowski, J. N. Canongia Lopes, T. C. Cordeiro, "Phase Behavior and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids, Ionic Liquid Mixtures, and Ionic Liquid Solutions" dans "Ionic Liquids IIIA : Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities-Properties and Structure", R. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), ACS Symposium Series 901, American Chemical Society : Washington DC, Chapitre 21, **2005**, 270-291.
- [127] J. Z. Yang, X. M. Lu, J. S. Gui, W. G. Xu, *Green Chem.*, 6, **2004**, 541.

- [128] Y. S. Kim, W. Y. Choi, J. H. Jang, K. P. Yoo, C. S. Lee, *Fluid Phase Equilibria*, 228-229, **2005**, 439.
- [129] M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, **2006**, 642.
- [130] J. N. Canongia Lopes, T. C. Cordeiro, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, S. Hug, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 3519.
- [131] M. Kawata, K. Kurase, A. Nagashima, K. Yoshida, "*Experimental Thermodynamics, Vol. III : Measurements of the Transport Properties of Fluids*", W. A. Wakeham, A. Nagashima, J. V. Sengers (Eds.), IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, Chapitres 3 à 5, **1991**, 49-110.
- [132] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, "*Rheology for Chemists an introduction*", J. W. Goodwin, R. W. Hughes (Eds.), Royal Society of Chemistry, Milton road, Cambridge, **2000**.
- [133] R. A. Mantz, P. C. Trulove, "*Viscosity and Density of Ionic Liquids*" dans "*Ionic Liquids in Synthesis*", P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, 56-68.
- [134] O. O. Okoturo, T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 568, **2004**, 167.
- [135] Z. Liu, W. Wu, B. Han, Z. Dong, G. Zhao, J. Wang, T. Jiang, G. Yang, *Chem. Eur. J.*, 9, **2003**, 3897.
- [136] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3, **2001**, 156.
- [137] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 559.
- [138] Thermodynamic Tables, "*TRC Thermodynamic Tables Hydrocarbons - Volume II*", The Texas A&M University System College Station, Texas.
- [139] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 3330.
- [140] D. Camper, C. Becker, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, **2006**, 445.
- [141] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, *Chem.-Eur. J.*, 8, **2002**, 3671.
- [142] A. G. Fadeev, M. M. Meagher, *Chem. Commun.*, **2001**, 295.
- [143] R. E. Baltus, R. M. Counce, B. H. Culbertson, H. Luo, D. W. DePaoli, S. Dai, D. C. Duckworth, *Sep. Sci. Technol.*, 40, **2005**, 541.
- [144] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice Hall : Upper Saddle River, NJ, **1999**.

- [145] M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, *Pure Appl. Chem.*, 77, **2005**, 653.
- [146] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, 399, **1999**, 28.
- [147] J. F. Brennecke, J. L. Anthony, E. J. Maginn, "*Gas Solubilities in Ionic Liquids*" dans "*Ionic Liquids in Synthesis*", P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, 81-93.
- [148] J. David Raal, D. Ramjugernath, D. Richon, E. Wilhelm, "*Experimental Thermodynamics, Vol. VII : Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases*", R. D. Weir, Th. W. de Loos (Eds.), IUPAC, Elsevier, Amsterdam, Chapitres 5 à 7, **2005**, 71-168.
- [149] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.*, **2003**, 2418.
- [150] C. A. Ohlin, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Commun.*, **2004**, 1070.
- [151] C. Liang, C. Y. Yuan, R. J. Warmack, C. E. Barnes, S. Dai, *Anal. Chem.*, **2002**, 2172.
- [152] R. E. Baltus, B. H. Culbertson, S. Dai, H. Luo, D. W. DePaoli, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 721.
- [153] R. Battino, H. L. Cleve, *Chem. Rev.*, 66, **1966**, 395.
- [154] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 20355.
- [155] M. F. Costa Gomes, P. Husson, J. Jacquemin, V. Majer, "*Interactions of gases with ionic liquids : experimental approach*", dans "*Ionic Liquids IIIA : Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities-Properties and Structure*", R. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), ACS Symposium Series 901, American Chemical Society : Washington DC, Chapitre 16, **2005**, 207.
- [156] A. Heintz, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 1515.
- [157] S. Zang, X. Yuan, Y. Chen, X. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 1582.
- [158] Y. Chen, S. Zhang, X. Yuan, Y. Zhang, X. Zhang, W. Dai, R. Mori, *Thermochim. Acta*, 441, **2006**, 42.
- [159] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *AIChE*, 52, **2006**, 1205.
- [160] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 105, **2001**, 10942.
- [161] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 106, **2002**, 7315.

- [162] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 5300.
- [163] M. C. Kroon, A. Shariati, M. Costantini, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. A. Sheldon, C. J. Peters, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 173.
- [164] A. Shariati, K. Gutkowski, C. J. Peters, *AIChE*, 51, **2005**, 1532.
- [165] A. P. S. Kamps, D. Tuma, J. Xia, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003**, 746.
- [166] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, I. Urukova, D. Tuma, G. Maurer, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 595.
- [167] D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, **2004**, 3049.
- [168] D. Camper, C. Becker, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 1928.
- [169] P. Scovazzo, J. Poshusta, D. DuBois, C. Koval, R. Noble, *J. Electrochem. Soc.*, 150, **2003**, 91.
- [170] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 4815.
- [171] A. Berger, R. F. de Souza, M. R. Delgado, J. Dupont, *Tetrahedron : Asymmetry*, 12, **2001**, 1825.
- [172] J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, **2006**, 490.
- [173] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F. Costa Gomes, *Fluid Phase Equilibria*, 240, **2006**, 87.
- [174] R. P. Bonifacio, M. F. Costa Gomes, E. J. M. Filipe, *Fluid Phase Equilibria*, 4822, **2001**, 1.
- [175] R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineering Handbook, seventh ed.*, McGraw-Hill, New York, **1997**.
- [176] J. H. Dymond, E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and mixtures*, Oxford University Press Oxford, UK, **1980**.
- [177] J. M. Smith, H. C. V. Ness, M. M. Abott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, MacGraw-Hill, New York, **1996**.
- [178] J. Deschamps, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, *Chem. Phys. Chem.*, 5, **2004**, 1049.
- [179] J. Deschamps, A. A. H. Pádua, "Interactions of gases with ionic liquids : molecular simulation", dans "Ionic Liquids IIIA : Fundamentals, Progress, Challenges, and

- Opportunities-Properties and Structure"*, R. Rogers, K. R. Seddon (Eds.), ACS Symposium Series 901, American Chemical Society : Washington DC, Chapitre 11, **2005**, 150-158.
- [180] I. Urukova, J. Vorholz, G. Maurer, *J. Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 12154.
- [181] J. K. Shah, E. J. Maginn, *Fluid Phase Equilibria*, 222-223, **2004**, 195.
- [182] C. G. Hanke, N. A. Atamas, R. M. Lynden-Bell, *Green Chem.*, 4, **2002**, 107.
- [183] R. M. Lynden-Bell, N. A. Atamas, A. Vasilyuk, C. G. Hanke, *Mol. Phys.*, 100, **2002**, 3225.
- [184] E. Wilhelm, R. Battino, *R. Chem. Rev.*, 73, **1973**, 1.
- [185] E. Wilhelm, R. Battino, J. Wilcock, *R. Chem. Rev.*, 77, **1977**, 219.
- [186] B. C. Lee, S. L. Outcalt, *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006**, 892.
- [187] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003**, 472.
- [188] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 5113.
- [189] T. M. Letcher, A. Marciniak, M. Marciniak, U. Domanska, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 1327.
- [190] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, 219, **2004**, 93.
- [191] M. Doeker, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria*, 227, **2005**, 255.
- [192] C. T. Wu, K. N. Marsh, A. V. Deev, J. A. Boxall, *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003**, 486.
- [193] V. Najdanovic-Visak, J. M. S. S. Esperanca, L. P. N. Rebelo, M. N. da Ponte, H. J. R. Guedes, K. R. Seddon, J. Szydowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, **2002**, 1701.
- [194] U. Domanska, A. Marciniak, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 2376.
- [195] M. Wagner, O. Stanga, W. Schroer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, **2003**, 3943.
- [196] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, J. Jacquemin, *J. Chem. Eng. Data*, 50, **2005**, 956.
- [197] W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, **1993**, 783.

Résumé :

L'objectif de cette thèse est d'élargir les connaissances des propriétés thermophysiques et thermodynamiques des liquides ioniques ainsi que leurs mélanges avec d'autres fluides. Sept liquides ioniques ont été sélectionnés - le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate, le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le triméthyl-butylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate et le butyl-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide - afin d'étudier l'impact du cation et de l'anion sur les propriétés mesurées. La première étape des mesures réalisées a été consacrée à l'étude thermophysique (masse volumique et viscosité) des liquides ioniques et de leurs mélanges avec l'eau en fonction de la température comprise entre 293 et 423 K et de la composition à pression atmosphérique. L'étude de la masse volumique des liquides ioniques purs s'est poursuivie en fonction de la pression jusqu'à 40 MPa, ce qui a permis d'accéder à leurs coefficients mécaniques. La deuxième étape de mesure a consisté en l'étude des propriétés thermodynamiques d'équilibres entre phase associant un liquide ionique à un autre fluide. Tout d'abord, la solubilité de huit gaz - le dioxyde de carbone, l'éthane, le méthane, l'azote, l'oxygène, l'argon, l'hydrogène et le monoxyde de carbone - a été étudiée expérimentalement dans des liquides ioniques en fonction de la température comprise entre 283 et 343 K pour des pressions proches de l'atmosphérique. Finalement, la miscibilité des liquides ioniques avec l'eau et avec trois alcools - le hexan-1-ol, le hexan-1,2-diol et le cyclohexanol - a été déterminée à différentes températures.

Abstract :

The objective of this thesis is to broaden the knowledge of thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids and their mixtures with other fluids. Seven ionic liquids were chosen - 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, trimethyl-butylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and butyl-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide - in order to assess the influence of both the cations and anions on the measured properties. The first part of this work consisted of the study of thermophysical properties (density and viscosity) of ionic liquids and their mixtures with water, as a function of temperature between 293K and 423K and the composition at atmospheric pressure. The study of the densities of pure ionic liquids was carried out at different pressures, up to 40 MPa, which allowed determination of their mechanical coefficients. The second part of the study concentrated on the fluid phase equilibrium between an ionic liquid and another fluid. First, the solubility of eight gases - carbon dioxide, ethane, methane, nitrogen, oxygen, argon, hydrogen and carbon monoxide - in ionic liquids was studied between 283K and 343K; at pressures close to atmospheric. Finally, the miscibility of ionic liquids with water and three alcohols - 1-hexanol, hexan-1,2-diol and cyclohexanol - was determined at different temperatures.