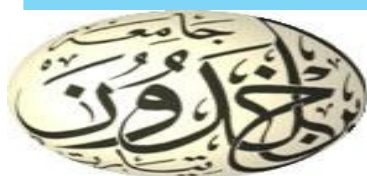


RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE IBN- KHALDOUN TIARET
FACULTE DES SCIENCES DE LA MATIERE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE MASTER

Présenté Par

M^{elle} MOHAMED CHERIF YAMINA

Domaine: **Sciences de la Matière**

Filière : **Physique**

Spécialité: **Génie des matériaux**

Thème :

*Caractérisation par spectroscopie
diélectrique de liquides ioniques à base de
piperidinium*

Soutenu le : 25 juin 2013

Devant le jury :

M.YANALLAH. K	MCA	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Président
M.DEBDAB.M	MCA	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Examineur
M.HADDAD.B	MCB	Centre Universitaire Tissemsilt	Examineur
M. BELARBI. H	Professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret	Encadreur

ANNEE UNVERSITAIRE 2012/2013

DÉDICACE

Te travail est dédié à :

Mes parents

Mes sœurs

Mon frère Taj Eddine

Et à Tous mes amis (e)

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire synthèse et catalyse
de l'université **IBN KHALDOUN** de **TIARET**.*

*Je tiens à remercier vivement **M. BELARBI El-habib***

*Professeur à l'université **IBN KHALDOUN** **TIARET**. Pour avoir*

Dirigé cette étude et m'avoir fait partager son savoir faire et sa rigueur scientifique,

Ainsi que ses multiples compétences. Qu'il soit assuré de toute notre gratitude et de notre reconnaissance.

*Je tiens à remercier vivement mon père **M. MOHAMED CHERIF El-habib VETERINAIRE** à la **D.S.A. de TIARET**. Et **M. MOUMENE Taqiyeddine** Doctorant en Énergies renouvelable à l'université **IBN KHALDOUN TIARET**. Pour leurs conseils et orientations.*

*Je tien à remercier chaleureusement Monsieur **YANALLAH Khalifa MCA** à **l'UIKT**, **M.DEBDAB Mansour MCA** à **l'UIKT** pour avoir accepter d'évaluer ce travail.*

*Je remercie particulièrement **M.HADDAD Boumediene MCB** au Centre Universitaire de Tissemsil qui m'a fourni les échantillons de liquides ioniques et qui a bien voulu participer à ce jury.*

Il est également venu le temps de remercier tous les gens qui

m'ont conseillé, m'ont aidée et m'ont encouragée.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre, trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Sommaire

Sommaire

▪ Introduction Générale

Chapitre I

I.1.Introduction	1
I.2. Les liquides ioniques	2
I.2.1.Qu'est-ce qu'un liquide ionique?	2
1.1. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques	3
❖ Les cations	3
❖ Les anions	4
I.3. Histoire des liquides ioniques	6
I.4. Synthèse des liquides ioniques	8
I.4.1. Réaction de quaternarisation de l'hétéroatome	8
I.4.2. Réaction d'échange d'anions	10
I.4.2.1. Liquides ioniques acides de Lewis	10
I.4.2.2. Réaction de métathèse anionique	11
I.4.3. Purification des liquides ioniques	11
I.5 Applications	13
I.6 Propriétés physico-chimiques	14
I.6.1. Point de fusion et propriétés thermiques	14
I.6.1.1. Point de fusion	14
I.6.1.2. Température de décomposition	15
I.6.1.3 Capacité calorifique	16
I.6.2. Propriétés électrochimiques	17
I.6.2.1. Fenêtre électrochimique	17
I.6.2.2. Conductivité ionique et coefficient de diffusion	18
I.6.3. Viscosité et densité	18
I.6.4. Miscibilité, solvation et solubilité des gaz	19
I.6.4.1. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organique	19
I.6.4.2.Solubilité des sels métallique	20
I.6.4.3. Solubilité des gaz	21
I.6.5. Sécurité et environnement	22

I.6.5.1. Des solvants moins dangereux	22
I.6.5.2. Toxicité	22
I.6.5.3. Dégradation des liquides ioniques	23
Conclusion	25

▪ **Référence bibliographie**

Chapitre

II.1.Introduction	27
II.1.1.Définition d'un diélectrique	27
II.2.Notion de polarisation	28
II.2.1.polarisation à l'échelle macroscopique	28
II.2.2. La charge de polarisation	28
◆ Distribution superficiel de charge	28
◆ Distribution volumique de charge	28
II.2.3. Milieu diélectrique isotrope et anisotrope	29
II.3.1.Milieu Isotrope	29
II.3.2. Milieu Anisotrope	29
II.2.4. Polarisation à l'échelle microscopique	30
II.2.5 Définition des champs électriques	34
II.2.5.1. champs extérieures	34
II.2.5 2. champ de dépolarisation	34
II.2.5.3. champ macroscopique	35
II.2.5.4. Champ électrique local	35
II.2.5.5. Modèle de Lorentz	35
II.2.6.Origine de la polarisabilité	36
a. La polarisabilité électronique	37
b. La polarisabilité atomique ou anionique	37
c. La polarisabilité d'orientation	37
d. La polarisabilité inter-faciale (de charge d'espace)	37
II.2.7.Phénomène physique dans les milieux diélectriques	38
a. Polarisation des diélectriques	39
II.3.Définition de constante diélectrique	41
II.3.1.Permittivité et fréquence	42

II.4. Les pertes diélectriques	45
II.5 Conductivité électrique	45
II.6 Mobilité ionique	48
II.7. Conductivité ionique	49
❖ Différence entre la polarisation et la conduction	49
II.8 Rigidité diélectrique	50
II.8.1. Rupture dans les gaz	51
II.8.2. Rupture dans les liquides	52
II.8.3. Rupture dans les solides	52
II.9. Relaxations diélectriques	53
II.9.1. Introduction	53
II.9.2. Modèle de relaxation du 1er ordre : Formalisme de Debye	54
II.9.3. Distribution des constantes de temps : « Approche empirique de Cole-Cole »	57
II.10. Spectroscopie diélectrique	60
II.10.1. Définition	60
Linéarité	61
II.10.2. Avantages et limitations	62
II.10.3. Fonction de réponse et spectre diélectrique	63
II.10.4. Circuit équivalent	71
II.10.5. Influence de la température sur les isolants	73
Conclusion	73
▪ Référence bibliographique	

Chapitre III

III.1. Introduction	74
III.2. La différence entre ILS à base de Pipéridinium et d'autres ILS	75
III.3 Synthèses des Nouveaux liquides ioniques	77
III.3.1 Synthèse des N-butyl-N-méthylpiperidinium halogénures (PIP _{1n} X, où X = Br, I) et PIP ₁₄ NTf ₂	77
III.3.1.1 Synthèse du N-butyl-N-méthylpiperidinium bromure (PIP ₁₄ Br)	77
III.3.1.2 Synthèse du N-alkyl-N-méthylpiperidinium iodure (PIP _{1n} I)	78
III.3.1.3. Synthèse de la N-butyl-N-méthylpiperidinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide	

(PIP ₁₄ NTf ₂)	79
III.3.2.Synthèse liquides ioniques types bis (N-alkyls Pipéridinium)	80
III.3.3.Synthèses des liquides ioniques halogénures méthylène bis (alkyl Pipéridinium)	81
III.4.Quelque propriétés physique et chimique de ILS à base de Pipéridinium	82
clusion	84

- **Référence bibliographie**

Chapitre IV

IV.1.Introduction	86
IV.2. Mise en place des échantillon	87
IV.3. Cellule de mesure et appareillage	88
IV.4 Mesure diélectriques	89
IV.5Résultat et discussions	89

- **Conclusion Générale**
- **Référence bibliographie**

Liste des figures et tableaux

Listes des figures:

Chapitre I:

Figure 1. Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu.....	1
Figure 2 : Publications classées par années sur la thématique « liquides ioniques » Identifiées sur SciFinder.....	2
Figure 3. Exemples d'ions formant les liquides ioniques, où Ri correspond à une chaîne alkyle.....	5
Figure 4 : Premier liquide ionique recensé.....	6
Figure 5: Nouveaux cations considérés par Hussey pour la synthèse de LI (Les substituant indiqués par R représentent des groupements alkyles).....	7
Figure 6: Voies typiques de la synthèse de liquides ioniques (Les substituant indiqués par R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ représentent des groupements alkyles ; X, un halogène ; M, un métal et A ⁻ un anion).....	8
Figure 7 : Quaternarisation de la méthylpyrrolidinium par un halogénure de butyle (Le substituant X correspond à un halogène).....	9
Figure 8: Différentes voies pour la métathèse anionique du BMPyrroX (Les substituant indiqués par X représentent un halogène ; M, un métal et Y ⁻ un anion).....	11
Figure 9: Publications regroupées par thématiques, identifiées par SciFinder pour le sujet « liquides ioniques et ultrasons »	14
Figure 10 : Formule chimique du liquide ionique PFAP	18
Figure 11 : Proposition de schéma simplifié de la dégradation de BMImNTf ₂ par radiolyse.....	24
Figure 12 : Schéma des intermédiaires les plus abondants obtenu après dégradation de BMImCl par le système de Fenton modifié.....	25

Chapitre II:

Figure 1: Variation de la polarisation en fonction de la fréquence.....	34
Figure 2 : Schéma d'un dipôle.....	38
Figure 3: condensateur plan.....	41
Figure 4: variation de permittivité en fonction de fréquence.....	45
Figure 5 : Evolution temporelle de la polarisation dans un matériau en réponse `a un échelon de champ électrique, selon l'équation de Debye.....	55
Figure 6: Représentations de l'équation de Debye - (a)(b) Diagramme de Bode et de Nyquist pour une relaxation - (c) (d) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations parfaitement distinguables - (e) (f) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations ayant des fréquences caractéristiques proches les unes des autres.....	58
Figure 7 : Représentation d'une relaxation selon le modèle Cole-Cole pour différentes valeurs du paramètre α - (a) représentation fréquentielle, (b) Diagramme de Nyquist, (c) fonction distribution des temps de relaxations, (d) Modèle électrique équivalent.....	60

Figure 8 : Courant et tension dans un diagramme de phase.....	66
Figure 9 : Courant de charge et de décharge suivant l'application d'un échelon de tension suivi d'un court-circuit sur un diélectrique.....	69
Figure 10 : Mécanisme de relaxation de Debye : a) dans le domaine du temps; b) dans le domaine des fréquences.....	69
Figure 11 : Mécanismes de polarisation.....	71
Figure 12 :circuit équivalent.....	72

Chapitre III:

Figure 1 : Schéma de synthèse de PIP ₁₄ Br.....	78
Figure 2 : Schéma de synthèse de PIP _{1n} I	79
Figure 3 : Schéma de synthèse de PIP ₁₄ NTf ₂	80
Figure 4 : Synthèse des liquides ioniques.....	81

Chapitre IV :

Figure1 : Impédance mètre GWINSEKLCR-821.	
Figure 2 : variation de partie imaginaire de la permittivité ϵ'' en fonction de la partie réelle à différent température (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	90
Figure 3 : variation de partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') en fonction de la partie réelle à température vaut 330K (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	90
Figure 4 : variation de partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') en fonction de la partie réelle pour différent température (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	91
Figure 5 : variation de partie imaginaire de permittivité ϵ' en fonction de la de fréquence à différent température (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	91
Figure 6 : variation de partie imaginaire de permittivité ϵ'' en fonction de la de fréquence (log f) à température (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	92
Figure 7 : variation de partie imaginaire de permittivité ϵ' en fonction de la de fréquence à différent température (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	92
Figure 8 : variation de partie imaginaire de permittivité ϵ'' en fonction de la fréquence à différent température (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	93
Figure 9 : variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction de la partie réelle Z' pour différent température (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	93
Figure 10 : variation de partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction de la partie réelle Z' pour différent température (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	94
Figure 11 : Variation de conductivité en fonction de fréquence (log f) (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	95
Figure 12 : Variation de conductivité σ' en fonction de fréquence "log f" (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	96
Figure 13 : Variation de conductivité σ' en fonction de fréquence "log f" (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	96
Figure 14 : Variation de conductivité σ'' en fonction de fréquence (log f) (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻).....	97
Figure 15 : variation de conductivité en fonction de 1000/T (diagramme d'Arrhenius) (pour MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	99
Figure 16 : variation de conductivité en fonction de 1000/T (diagramme d'Arrhenius) (pour MPrPI ⁺ , Br ⁻)	99

Figure 17 : Variation de s en fonction de la température pour le (MPrPI ⁺ , Br ⁻) et pour (MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻).....	100
Figure 18 : variation de D "facteur de pertes" pour (MMIM ⁺ , NTF ₂ ⁻) en fonction de $\log f$	102
Figure 19 : variation de D "facteur de pertes" pour (MPrPI ⁺ , Br ⁻) en fonction de $\log f$	102

Liste des tableaux:

Chapitre I:

Tableau 1 : Exemple d'anions de LI	5
Tableau 2 : Températures (« onset » et « start ») de décomposition thermique de liquides ioniques à cations 1-butyl-3-méthylimidazolium	16
Tableau 3 : Capacités calorifiques spécifiques de l'eau et de quelques liquides ioniques à différentes pressions et températures d'étude	17

Chapitre II:

Tableau 1 : Polarisabilité et masse molaire de certains atomes	31
Tableau 2 : Propriétés électriques de certains liquides polaires et non polaires	32
Tableau 3 : les types de polarisabilité	38
Tableau 4 : Conductivité pour différents matériaux	47

Chapitre III:

Tableau 1 : Point de fusion de certains ILS à base de cations imidazolium populaire et pipéridinium	83
--	-----------

Introduction Générale

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 illimitée, il existe une immense variété de **liquides ioniques** susceptibles d'être syntétisés. Il est donc imaginable de créer un liquide ionique, avec les propriétés désirées, pour une application particulière, par une combinaison judicieuse **anion-cation**.

Les propriétés physiques et chimiques dépendent largement de la combinaison cation-anion. Dans le cas des **propriétés diélectriques**, la préparation et la synthèse des **liquides ioniques** densifiés permet d'optimiser les propriétés pour des applications éventuelles, notamment, dans le domaine de l'**électronique** (batteries, cellule photovoltaïque électrochimique). Parmi les avantages des **liquides ioniques** permettant de réduire les fuites dans les batteries et cellules photovoltaïques, la large gamme de potentiels d'oxydation-réduction.....

Les **liquides ioniques** ont des propriétés exceptionnelles pour ces applications électrochimiques et électronique soit leur tolérance aux hautes températures, leur résistance au gel aux basses températures ambiantes, leur propriété d'être inerte électrochimiquement et chimiquement envers une panoplie de matériaux intégrés dans les dispositifs, leur grande conductivité ionique, leur propriété de solvant ininflammable et non-volatil pour des applications sécurisées, leur tolérance aux microfuites en raison des pressions de vapeur négligeables au chauffage.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante:

Le premier chapitre présente les généralités sur les liquides ioniques.

Le deuxième est consacré aux propriétés diélectriques.

La troisième porte sur la synthèse des liquides ioniques à base de pipéridinium.

Le quatrième concerne les mesures d'impédance complexe et l'analyse des résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

Le mémoire est finalisé par une **conclusion générale**.

Chapitre I

I.1. Introduction:

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (**Figure I.1**):

- les liquides moléculaires dans lesquels interviennent seulement des liaisons covalentes.
- Les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides, siège de liaisons métalliques. (amalgame Na-K liquide à température ambiante)

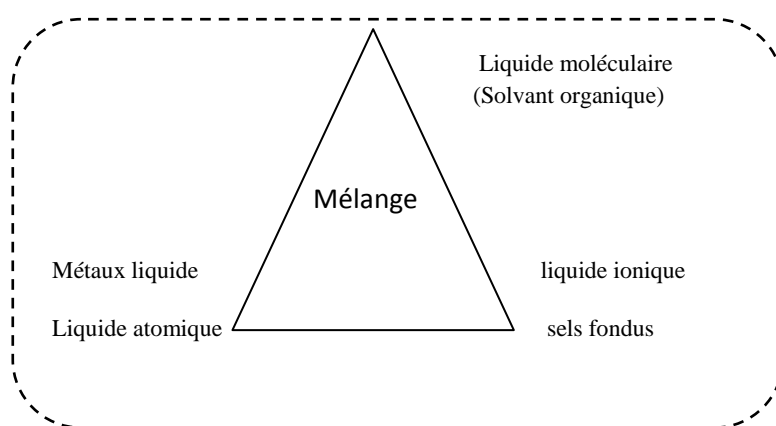


Figure I.1. Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu

Les liquides ioniques (LI) sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques et sont par conséquent considérés comme des solvants néotériques. Les propriétés physico-chimiques des LI telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur. [1]

De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et les LI sont souvent considérés comme des solvants modifiables. [2,3] Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LI en fonction des besoins. [4]

Après avoir présenté les LIS, leurs caractéristiques générales et leurs propriétés de solvants, ce chapitre bibliographique décrit en détail les liquides ioniques.

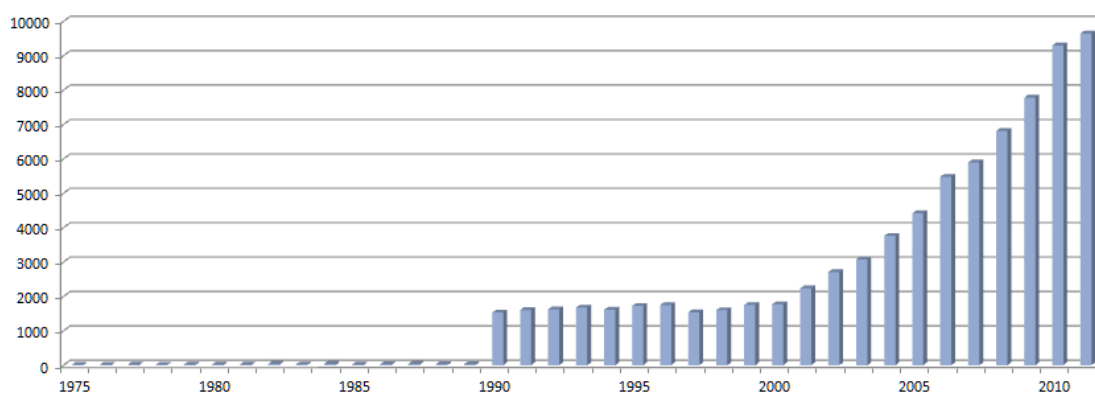


Figure I.2 : Publications classées par années sur la thématique « liquides ioniques » Identifiées sur SciFinder

I.2. Les liquides ioniques:

I.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 constitués 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 [5]. Excepté 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 températures proches 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 [6]. Et d'autre part, puisque les liquides ioniques sont généralement non-inflammables et non explosifs avec la possibilité de les recycler après leur utilisation.

1.1. Exemples d'ions constituant les liquides ioniques:

❖ Les cations :

Rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LIS sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. (Voir figure I.3).

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines [7], alcools ou éthers,[8,9] acides carboxyliques ou esters,[10] thiols,[9] vinyl et allyl,[10-11] alcynes[13,14] ou encore nitriles[15,16]. Des cations chiraux ont également été synthétisés. [17-18]

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 pyrrolidiniums). Il est intéressant d'observer l'analogie dans les formules semi-développées des ammoniums et des pyrrolidiniums.

Cette analogie doit se traduire dans des similitudes dans leurs propriétés thermodynamiques.

❖ **Les anions:**

Mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (**Tableau I.1**). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [20,21] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, [22] des hydroxyborates [23] ou des bases de Lewis. [24]

Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés.[4-25-26]

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	CH_3CO_2^- , CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	CF_3CO_2^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	CF_3SO_3^- (=OTf)
$\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}^-$, $\text{Al}_x\text{Et}_x\text{Cl}_{(2x+1)}^-$	$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (=NTf ₂)
CuCl_2^- , AuCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^-	BR_4^- , R_3BOH

Tableau I.1. Exemple d'anions de LI [27]

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.

Les principaux anions et cations sont représentés dans la Figure 3.

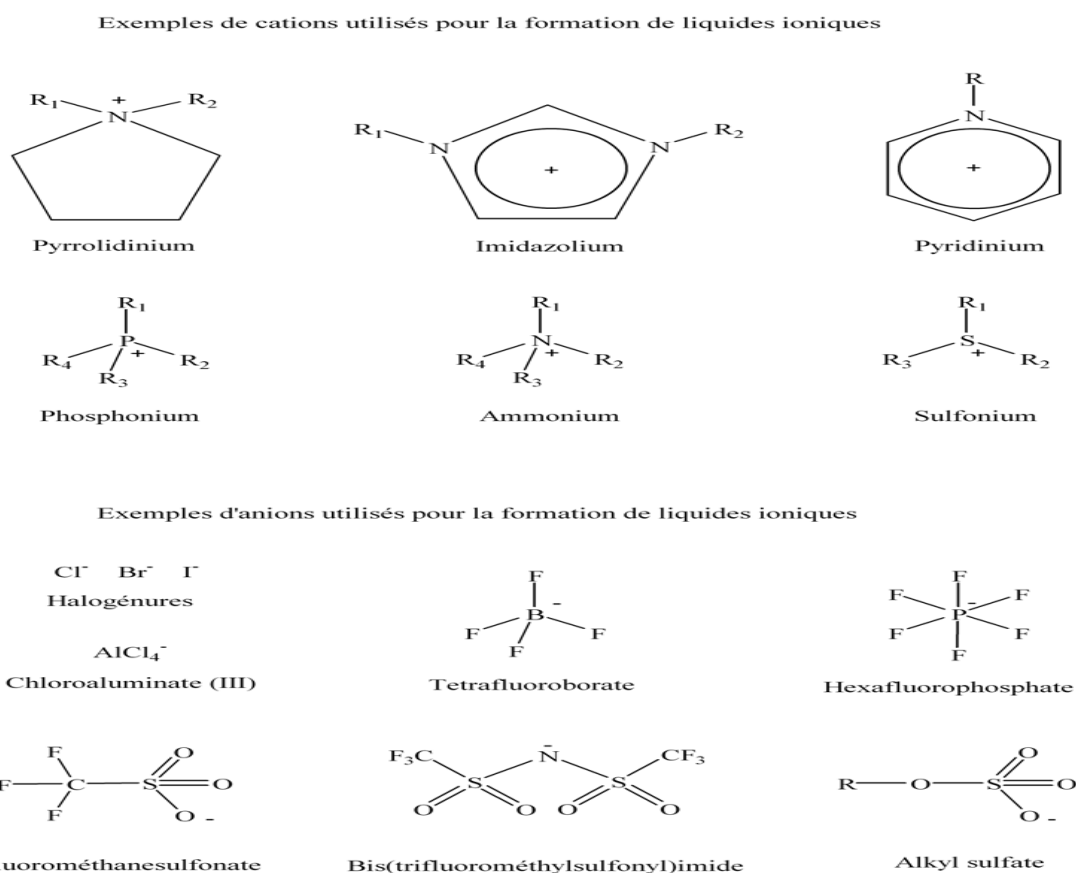


Figure I.3. Exemples d'ions formant les liquides ioniques, où Ri correspond à une chaîne alkyle. [29]

I.3. Histoire des liquides ioniques:

Pour mieux comprendre l'évolution de ces liquides ioniques, il est intéressant d'en présenter l'histoire. La description du premier liquide ionique date du XIX^{ème} siècle. En effet, par réaction du chlorométhane sur le benzène catalysée par le chlorure d'aluminium AlCl₃, une phase huileuse rouge (« red oil ») a été obtenue. Lorsque l'utilisation de la RMN s'est répandue au delà de la communauté des chimistes, J. L. Alwood a identifié la structure de ce composé comme un sel dont le cation se trouvait être l'intermédiaire longtemps présumé stable dans la réaction de Friedel-Crafts et appelé « complexe sigma ». La structure proposée pour cette huile rouge est un sel d'heptachlorodialuminate, présenté (**Figure I.4**). [30]

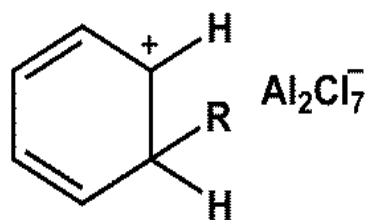


Figure I.4 : Premier liquide ionique recensé

Puis, en 1914, P. Walden synthétise le nitrate d'éthylammonium ($\text{EtNH}_3^+\text{NO}_3^-$) par réaction de l'éthylamine avec l'acide nitrique concentré. Composé d'une paire cation/anion et possédant une température de fusion de seulement 12°C , le nitrate d'éthylammonium est considéré aujourd'hui comme le premier liquide ionique connu dans la littérature. Il faudra attendre près de cinq décennies avant de rencontrer la publication d'autres exemples de liquides ioniques. En effet, dans les années 1960, Y. T. Yoke met en évidence l'obtention d'un liquide à température ambiante par mélange de chlorure de cuivre (CuCl) et de chlorure de triéthylammonium ($\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$), tous les deux solides, selon la **Réaction 1** : [31]



A cette époque, l'US Air Force s'intéresse de près à ces nouveaux sels liquides à température ambiante et à leurs propriétés électrochimiques attractives. En effet, l'armée américaine veut améliorer les caractéristiques de ses batteries thermiques reposant sur des électrolytes à base de sels fondus haute température tels que LiCl KCl . Ces derniers posent en effet des problèmes matériels liés aux hautes températures nécessaires pour les maintenir liquides (375°C – 550°C). [30] L. A. King développe alors des systèmes alcalins de chloroaluminates (exemple : NaCl – AlCl_3) dont de nombreuses propriétés physicochimiques ont été déterminées (équilibre de phase, densité, viscosité, conductivité électrique, électrochimie, pression de vapeur, etc.). En 1968, l'US Air Force assemble des cellules avec des électrodes d'aluminium et de chlore et différents électrolytes comme notamment un mélange bromure d'éthylpyridinium/ AlCl_3 (1:2) : l'utilisation de liquides ioniques, tels qu'on les connaît aujourd'hui, débute à cette époque, en tant qu'électrolyte pour les batteries. En 1979, C. L. Hussey et coll. synthétisent de nouveaux cations pour la synthèse de liquides ioniques à anion chlorure. La plupart d'entre eux sont hétérocycliques et possèdent un azote quaternaire (**Figure I.5**). Les cations dialkylimidazolium semblent alors d'excellents candidats pour la synthèse de nouveaux liquides ioniques, possédant une large fenêtre électrochimique et un

potentiel de réduction de 0,9 V plus négatif que celui des LI à base de cations alkyropyridiniums.

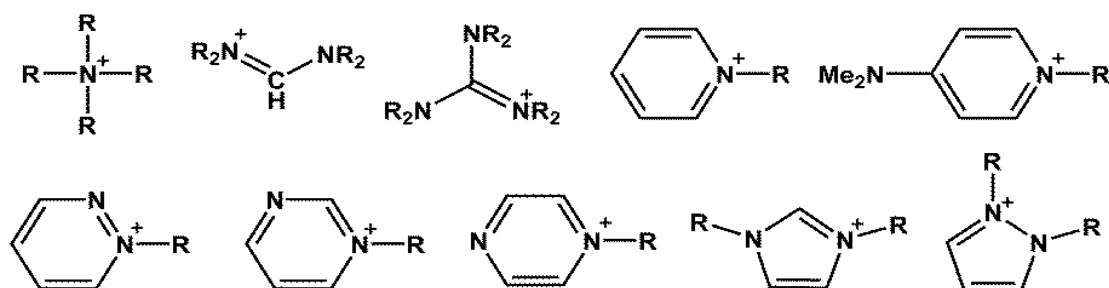


Figure I.5: Nouveaux cations considérés par Hussey pour la synthèse de LI

(Les substituant indiqués par R représentent des groupements alkyles)

Cependant, ces liquides ioniques dit « de première génération » sont sensibles à l'air et à l'eau pour la plupart et nécessitent l'utilisation d'une boîte à gants et d'une atmosphère sèche et inerte. En 1990, M. J. Zawortko et coll. préparent de nouveaux sels de tétrafluoroborate, d'hexafluorophosphate, de nitrate, de sulfate et d'acétate par réactions de métathèse de l'halogénure de dialkylimidazolium avec le sel d'argent approprié. Ces nouveaux liquides ioniques « de seconde génération », stables vis-à-vis de l'hydrolyse à température ambiante deviennent alors de très bons candidats en tant qu'électrolytes de batteries mais également en tant que solvants pour différentes nouvelles applications. C'est le début de l'utilisation des liquides ioniques en chimie organique.

I.4. Synthèse des liquides ioniques:[32]

La synthèse des liquides ioniques s'effectue généralement en deux étapes (**Figure I.6**) :

- une **réaction de quaternarisation** de l'hétéroatome avec formation de la paire d'ions
- un **échange d'anions**

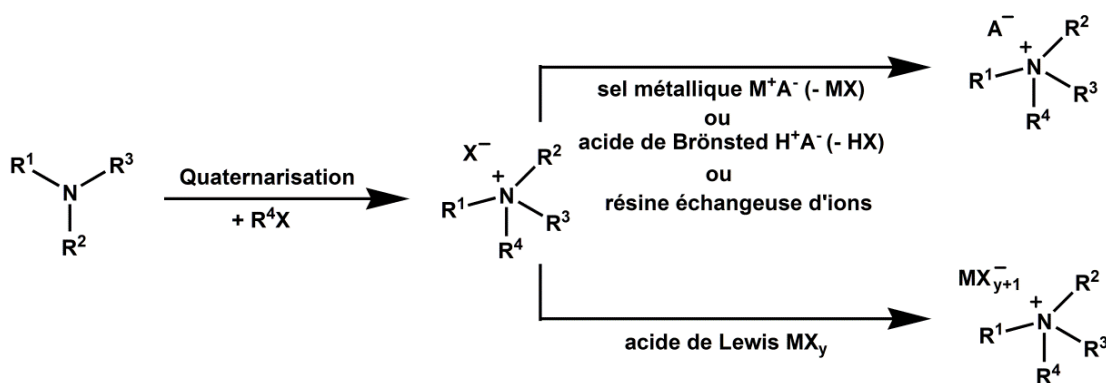


Figure I.6: Voies typiques de la synthèse de liquides ioniques

(Les substituant indiqués par R_1 , R_2 , R_3 , R_4 représentent des groupements alkyles ; X, un halogène ; M, un métal et A^- un anion)

Compte-tenu de la grande diversité des combinaisons anion/cation possibles, plusieurs protocoles sont envisageables. L'exemple de la synthèse de liquides ioniques usuels incorporant un cation hétérocyclique organique azoté, associé à un anion simple sera présenté dans cette partie.

I.4.1. Réaction de quaternarisation de l'hétéroatome:

La première étape est la réaction de Menshutkin, qui est la quaternarisation d'un hétéroatome (ici l'azote) par **substitution nucléophile de type 2 (S_N2)** sur un halogénure d'alcane. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substitutions nucléophiles : chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane. Cette première étape permet d'accéder aux liquides ioniques de première génération. Les techniques générales de synthèse sont analogues à partir d'amines, de phosphines ou encore de sulfonyles (cycliques ou non, aromatiques ou non). Le temps et la température de réaction dépendent principalement de l'halogénure d'alcane utilisé. La réactivité des halogénures d'alcane dépend de l'halogène, de la longueur de la chaîne alkyle (généralement la réactivité décroît avec la longueur de la chaîne carbonée) et de l'encombrement stérique de l'hétéroatome à substituer. Par exemple, il faudra obligatoirement chauffer le mélange réactionnel à 70°C pour faire réagir le 1-méthylpyrrolidinium avec le chlorobutane pendant plusieurs jours pour obtenir le liquide ionique souhaité, alors qu'il ne suffira que de 24 h d'agitation à moins de 40°C à partir du bromobutane (**Figure I.7**).

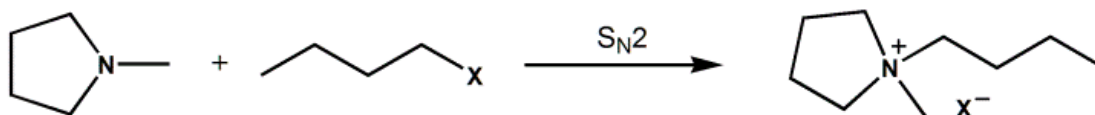


Figure I.7 : Quaternarisation de la méthylpyrrolidinium par un halogénure de butyle (Le substituant X correspond à un halogène)

Dans le cas des bromoalcane, la réaction est exothermique et nécessite une grande prudence lors de la synthèse de grandes quantités. De plus, l'excès de chaleur généré peut entraîner une coloration du produit final par dégradation des réactifs n'ayant pas réagi. La réaction avec l'iodobutane peut être réalisée à température ambiante, mais à l'abri de la lumière

car les sels iodés formés y sont généralement sensibles.

Dans de nombreux cas, aucun solvant n'est nécessaire pour effectuer cette réaction de quaternarisation excepté pour faciliter la séparation du faible excès d'un des réactifs de départ ou encore dans le cas de longues chaînes alkyles. Les solvants peu polaires et aprotiques sont alors utilisés pour favoriser la réaction de S_N2 : acétonitrile, dichlorométhane, acétone, acétate d'éthyle, etc.

Les seules impuretés généralement détectées en fin de réaction sont les réactifs n'ayant pas réagi. Plusieurs méthodes de traitement du produit brut sont alors envisageables :

- ❖ la recristallisation ou le lavage en jouant sur la solubilité du liquide ionique obtenu
- ❖ l'utilisation de charbon actif pour adsorber les impuretés colorées
- ❖ l'évaporation sous vide du réactif en excès.

I.4.2. Réaction d'échange d'anions:

L'accès aux liquides ioniques de deuxième génération est possible selon deux voies distinctes : le traitement direct de sels d'halogénure avec des acides de Lewis ou la métathèse anionique.

I.4.2.1. Liquides ioniques acides de Lewis:

De façon générale, le traitement d'un liquide ionique Q^+X^- (sel d'halogénure quaternaire) avec un acide de Lewis du type MX_n conduit à la formation de plus d'une espèce anionique, selon la proportion relative de Q^+X^- et MX_n . Les équations (**Réactions 2, 3 et 4**) illustrent la série d'équilibre entre les espèces de la réaction de l'EMImCl (chlorure d'1-éthyl-3-méthylimidazolium) avec $AlCl_3$:



Seul l'équilibre de la **Réaction 2** est considéré quand l'EMImCl est en excès molaire par rapport à $AlCl_3$: le liquide ionique $EMImAlCl_4$ est basique. Par contre, lorsqu' $AlCl_3$ est en excès par rapport à EMImCl, les équilibres des **Réactions 3 et 4** prédominent : le liquide ionique est alors acide. La méthode la plus courante consiste à mélanger l'acide de Lewis, le sel

d'halogénure et le liquide ionique de première génération. Cette réaction est généralement exothermique et les réactifs doivent être ajoutés lentement pour éviter un excès de chaleur localisé qui pourrait décomposer et colorer le liquide ionique. De plus, à cause de la sensibilité à l'eau des composés de départ, la réaction se fait généralement dans une boîte à gants ou en présence d'un solvant non-réactif sec (typiquement un alcane) afin d'éviter toute hydrolyse.

I.4.2.2. Réaction de métathèse anionique:

Les liquides ioniques de deuxième génération peuvent être préparés par métathèse d'un sel d'halogénure avec un métal ou un sel d'ammonium ou l'acide conjugué de l'anion souhaité (Figure I.8).

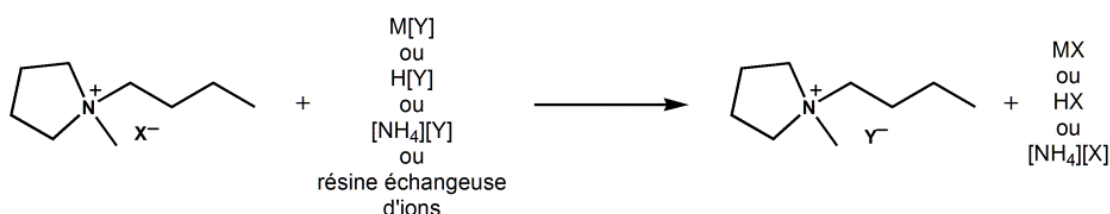


Figure I.8: Différentes voies pour la métathèse anionique du BMPyrroX

(Les substituant indiqués par X représentent un halogène ; M, un métal et Y^- un anion)

Pour les liquides ioniques hydrophobes, la métathèse peut se faire dans l'eau car le produit final se sépare de la phase aqueuse au cours de la réaction. Le liquide ionique peut ensuite être extrait avec le dichlorométhane afin d'augmenter le rendement global de la réaction. Pour les liquides ioniques hydrophiles, la métathèse est généralement réalisée dans un solvant organique non miscible à l'eau. Après décantation et séparation, la solution est lavée à l'eau afin d'éliminer les sels d'halogénures restants. Plus le liquide ionique obtenu est soluble dans l'eau, moins le procédé de purification est efficace.

L'étape de métathèse ainsi que les lavages et séparations ne peuvent pas toujours être effectués, en particulier pour les liquides ioniques dont les anions sont très basiques.

D'autres procédés existent alors. Lorsque le sel hydroxyde est disponible, comme pour le cas de $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}] \text{OH}$, le liquide ionique peut être préparé par neutralisation directe d'un acide.

I.4.3. 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. [32] 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 [32, 33].

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 quaternarisation, les impuretés les plus gênantes 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 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 [34].

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.

I.5 Applications:

Les LIS sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire (nous pouvons citer l'intérêt porté à ces fluides comme milieu réactionnel pour la catalyse homogène (en particulier biphasique) concernant des réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de Diels-Alder, de dimérisation. D'autres applications émergentes concernent les réactions en électrochimie, en biocatalyse, les séparations gaz/liquide et liquide/liquide.). Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries [35], et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées [36]. Certains LIS à anions présentant un spin magnétique prononcé, particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques : par exemple, le composé $[Bmim]^+[FeCl_4]^-$ a une susceptibilité de $40 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ [37]. Les LIS interviennent (1) dans les processus de séparation [38], (2) dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent, (3) dans le stockage de l'hydrogène, (4) dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, et finalement (5) en pharmacologie pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

Les LIS sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides [1]. Signalons finalement que les LIS sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans.

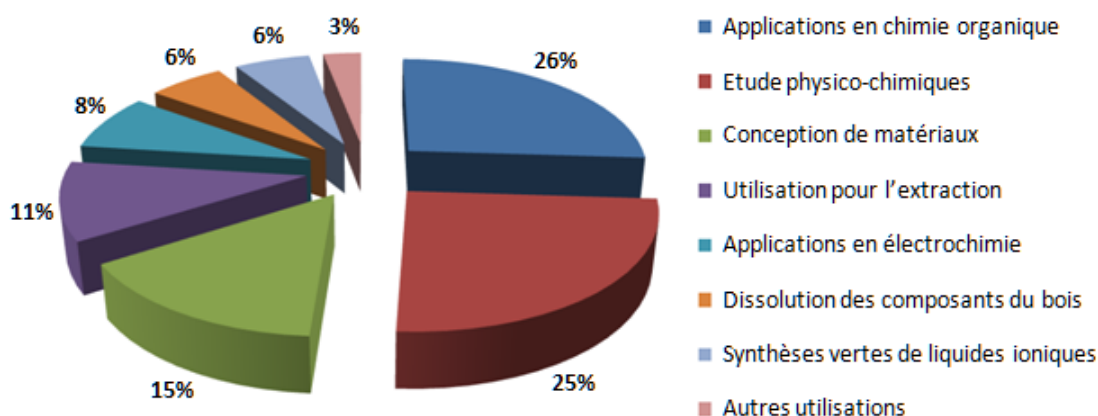


Figure I.9: Publications regroupées par thématiques, identifiées par SciFinder pour le sujet « liquides ioniques et ultrasons » à ce jour [39].

I.6 Propriétés physico-chimiques:

Les LIS présentent des propriétés physico-chimiques très particulières et très intéressantes vis-à-vis de nombreuses applications. K. R. Seddon les présente comme des « solvants modulables », puisqu'il suffit de changer la nature de l'anion, du cation et/ou de la chaîne alkyle pour en faire varier les propriétés physico-chimiques. Bien entendu, étant donné le nombre important de LI décrits dans la littérature, nous nous contenterons ici de commenter leurs propriétés principales ainsi que les tendances qui en ressortent. Une base de données accessible librement sur Internet répertorie les propriétés de nombreux liquides ioniques. [40]

Il faut également noter que les propriétés physico-chimiques telles que le point de fusion, la viscosité et la densité dépendent directement de la pureté du liquide ionique.

De la même façon, la teneur en eau a également beaucoup d'influence sur les propriétés électrochimiques, et en particulier sur leur fenêtre électrochimique.

I.6.1. Point de fusion et propriétés thermiques:

I.6.1.1. Point de fusion:

Par définition, les LIS ont un faible point de fusion, inférieur à la température d'ébullition de l'eau. Comme indiqué précédemment, selon la pureté et la teneur en eau, la température de fusion rapportée peut varier sensiblement d'une publication à une autre. Le point de fusion dépend de la structure et des interactions entre les ions (symétrie des ions, liaison H, interactions de Van der Waals, etc.). Le cation organique volumineux engendre peu d'interactions et leur confèrent un point de fusion bas. Si la longueur de la chaîne alkyle augmente, ce phénomène est amplifié et la température de fusion diminue. Cependant, ceci n'est pas une règle générale puisqu'elle est vraie pour les cations imidazoliums alors que pour les composés à base polycyclique la température de fusion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle greffée. De façon générale, les anions volumineux conduisent également à des points de fusion plus bas.

I.6.1.2. Température de décomposition:

Sels à l'état liquide, les LIS possèdent une faible tension de vapeur et sont donc peu sujets à l'évaporation, même si certaines publications décrivent leur distillation à très faible pression. De ce fait, leur température maximale d'utilisation est donnée par la température de décomposition et non d'ébullition comme c'est généralement le cas pour les autres liquides. A

squelette organique identique, c'est essentiellement la nature du contre anion qui détermine cette décomposition, par pyrolyse. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées dans l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$. Les températures de décomposition thermique de LI à base imidazoliums sont présentées dans le (**Tableau I.2**) ; pour les LIS comportant l'anion NTf_2^- , les températures de décomposition sont généralement supérieures à 350°C–400°C. Dans la littérature, une différence est faite entre T_{start} , température de début de décomposition et T_{onset} , souvent utilisée comme valeur de température de décomposition car plus élevée mais qui est en réalité la température initiale extrapolée correspondant à l'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion sur les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG)

Liquide ionique	T_{onset} (°C)	T_{start} (°C)
BMIImCl	264	150
BMIImBr	273	215
BMIImBF ₄	361	290
BMIImNTf ₂	422	330
BMIImOTf	392	340

Tableau I.2 : Températures (« onset » et « start ») de décomposition thermique de liquides ioniques à cations 1-butyl-3-méthyl imidazolium

La présence des impuretés peut influencer considérablement sur la reproductibilité de ces mesures en se comportant, par exemple, comme des catalyseurs dans les réactions de décomposition

I.6.1.3 Capacité calorifique:

Récemment, en vue d'appréhender le comportement thermique des LIS, plusieurs études thermochimiques ont été publiées concernant des liquides ioniques de deuxième génération à base de cations imidazoliums, pyridiniums, pyrrolidiniums et pipéridinium. Comme indiqué dans le (**Tableau I.4**), les capacités calorifiques massiques c_p des LI étudiés dans la littérature sont plus faibles que celle de l'eau. Globalement, une augmentation des c_p des liquides ioniques est observée avec l'augmentation de la température et de la longueur de la chaîne alkyle,

comme dans le cas des solvants organiques classiques. Cependant, contrairement à ces derniers, ces valeurs augmentent également avec la pression pour la plupart des LI testés. Ces données, combinées aux différentes études de grandeurs thermodynamiques telles que les mesures des quantités de chaleur et d'entropie par exemple, nous permettent de suggérer que les liquides ioniques se comportent comme des solvants organiques à haute pression.

Composés	Pression (atm)	Température (°C)	Cp (J.g-1.K-1)
H2O	1	20	4,18
		100	4,23
BMImBF4	1	20	1,627
	99	20	1,628
	592	20	1,630
	1	45	1,677
OMImBF4	1	20	1,78
	1	45	1,83
MPPipNTf2	1	22	1,44
	1	100	1,56
	1	200	1,72

Tableau I.3 : Capacités calorifiques spécifiques de l'eau et de quelques liquides ioniques à différentes pressions et températures d'étude

I.6.2. Propriétés électrochimiques: [28]

I.6.2.1. Fenêtre électrochimique:

Pour les applications électrochimiques, la fenêtre de potentiels électrochimiques d'une solution électrolyte est une propriété essentielle, généralement déterminée par voltamètre cyclique ou voltamètre à balayage linéaire. Les limites cathodique et anodique des LIS sont attribuées respectivement à la décomposition oxydative de l'anion et à la décomposition réductrice du cation. Les impuretés, l'eau et les halogénures qu'ils contiennent peuvent réduire significativement leur grande fenêtre électrochimique bien qu'ils soient particulièrement

stables. Par comparaison, l'eau possède une fenêtre électrochimique de 1,23 V alors que celles des LIS à base d'imidazoliums par exemple sont proches de 4 V. Le cation aliphatique phosphonium $P_{14,6,6,6}^+$ présente une fenêtre électrochimique de 5,0 V en association avec l'anion NTf_2^- et de 5,6 V en association avec l'anion FAP^- , sur électrode de platine (**Figure I.10**). Avec des cations aliphatiques comme les ammoniums ou les pipéridinium, les fenêtres électrochimiques sont de l'ordre de 5 V. Généralement, les LIS avec un anion NTf_2^- ont de larges fenêtres électrochimiques avec une large panoplie d'électrodes.

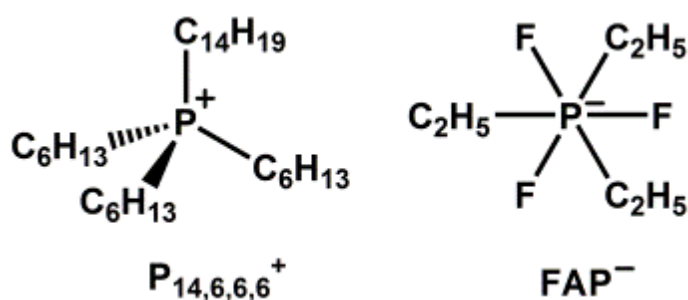


Figure I.10 : Formule chimique du liquide ionique $P_{14,6,6,6}FAP$

I.6.2.2. Conductivité ionique et coefficient de diffusion:

Les LIS présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de $10^{-1} \cdot S \cdot m^{-1}$. Bonhôte et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés des liquides ioniques : la viscosité est un paramètre fortement corrélé avec la conductivité, mais la taille et la masse moléculaire des ions ont également un effet important. Dans leurs travaux, D. R. MacFarlane et coll. montrent que plus la viscosité n'est faible, plus le coefficient de diffusion et la conductivité ionique sont importants. En règle générale, les cations présentent des valeurs de coefficients de diffusion plus grandes que les anions signifiant ainsi que les cations diffusent plus facilement que les anions. Cependant, cette propriété dépend largement de la nature du cation et de l'anion choisis.

I.6.3. Viscosité et densité:

I.6.3.1. Viscosité:

De façon générale, les LIS sont plus visqueux que les solvants organiques utilisés classiquement. A température ambiante, leur plage de viscosité s'étend de 10 mPa.s (soit 10 cP)

à 500 mPa.s (soit 500 cP). L. E. Barrosse-Antle et coll. publient des valeurs de viscosité de l'ordre de 1110 cP et 7453 cP pour le BMImI et le HMImCl respectivement. Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à température ambiante sont respectivement de 0,890, 161 et 934 mPa.s . Les liquides ioniques à cations imidazoliums voient leur viscosité diminuer dans l'ordre suivant des contre-anions : PF_6^- , BF_4^- puis NTf_2^- , selon la longueur de la chaîne alkyle. La viscosité des LIS est directement liée à l'interaction électrostatique. D'ailleurs, les LIS composés d'ions volumineux ou avec une charge délocalisée sont généralement moins visqueux. Le degré de dissociation des sels est un autre facteur important. La température de mesure, la contenance en eau et en impuretés, la voie de synthèse du LI, ainsi que la méthode de mesure peuvent avoir un impact plus ou moins important sur la valeur mesurée de la viscosité.

I.6.3.2. Densité:

Les liquides ioniques étant composés seulement d'ions, la plupart d'entre eux sont plus denses que l'eau, de 1,0 à 1,6 g.cm^{-3} , selon leur structure et l'association cation/anion. La densité diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle sur un cation imidazoliums, comme pour les sels d'ammonium et de sulfonium. Généralement, la densité diminue suivant l'ordre : sels de pyridinium > sels d'imidazoliums > ammoniums aliphatiques et sels de pipéridinium. La densité des LI est également dépendante de la nature de l'anion.

Par exemple, le sel de 1-éthyl-3-méthyl imidazolium (EMIm) devient plus dense suivant l'ordre des espèces anioniques suivant : $\text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^-$ et $\text{CF}_3\text{COO}^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- < (\text{C}_2\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^- < \text{FAP}^-$. Ces tendances restent cependant empiriques et aucune corrélation entre la structure des LIS et leurs densités n'existe à ce jour.

I.6.4. Miscibilité, solvation et solubilité des gaz:

I.6.4.1. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques:

Les liquides ioniques sont souvent considérés comme des solvants polaires, mais peuvent être non-coordonnants (cela dépend fortement de la nature de l'anion). Les études solvatochromatiques montrent qu'ils présentent une polarité similaire à des alcools à courte chaîne ou à d'autres solvants polaires et aprotiques (DMSO, DMF, etc). Pour cette raison, la polarité d'une grande partie des liquides ioniques se trouve entre celle de l'eau et celle des

solvants chlorés, et varie selon la nature des ions.

Par exemple, certains LI tels que OMIImCl sont totalement solubles dans l'eau alors que d'autres tels que OMIImNTf₂ y sont complètement non miscibles. Cette différence d'affinité aqueuse peut être mise à profit pour le développement de procédés d'extraction. D'autres facteurs sont à prendre en compte tels que la longueur de la chaîne alkyle portée par l'atome d'azote. Ainsi OMIImOTf est insoluble dans l'eau, contrairement à son homologue possédant une chaîne carbonée plus courte, BMImOTf. La plupart des LIS sont insolubles dans les solvants apolaires. Par ailleurs, les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique ϵ est supérieure à 7 tels que le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétonitrile, les alcools, le THF, l'acétone, à l'exception des liquides ioniques halogénés non-miscibles dans l'acétone, etc. Les LIS ne sont pas miscibles avec les alcanes, le dioxane et le toluène par exemple. L'acétate d'éthyle ($\epsilon = 6,0$) apparaît comme le solvant « frontière ». Les LIS ont la propriété d'être hygroscopiques. L. Cammarata et coll. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les LI sont à l'état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre $\text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{NTf}_2^- < \text{ClO}_4^- < \text{OTf}^- < \text{NO}_3^-$.

I.6.4.2. Solubilité des sels métalliques:

Comme les liquides ioniques possèdent des anions et des cations faiblement coordinats, avec une énergie de solvation trop faible pour casser des interactions électrostatiques, ils peuvent, en théorie, difficilement solubiliser des métaux ou des sels métalliques. R. D. Rogers et coll. ont évalué les rapports de distribution de Cs^+ , Na^+ , Sr_2^+ , Cl^- dans BMImPF₆, HMIImPF₆ et OMIImPF₆. Afin d'augmenter cette solubilité dans les liquides ioniques, d'autres techniques ont été mises en place comme la synthèse de liquides ioniques à tâches spécifiques, l'utilisation d'extractants tels que les éthers couronnes ou des molécules contenant des groupements oxydes de phosphine. Une autre méthode empirique consiste à mélanger le LI et le sel métallique dissous dans un solvant organique ou dans l'eau, puis à évaporer le solvant.

Cependant, selon la nature des ions du liquide ionique, certains sels et complexes métalliques peuvent être immobilisés alors que leur solubilisation dans des solvants organiques classiques est impossible.

I.6.4.3. Solubilité des gaz:

L'étude de la solubilité des gaz dans les liquides ioniques présente plusieurs intérêts :

- Pour leur utilisation comme solvants dans certaines réactions chimiques impliquant des réactifs gazeux (hydrogénation, oxydation, hydroformylation, ...) dont la solubilité est généralement faible. Il est alors nécessaire d'améliorer la surface spécifique et le transfert de masse et/ou travailler à plus haute pression.
- Pour leur utilisation dans la séparation de gaz. Leur faible tension de vapeur en fait des milieux de choix pour l'élimination de contaminants gazeux par évaporation.
- Pour leur utilisation en association avec des fluides supercritiques pour l'extraction de molécules organiques solubilisées dans le liquide ionique.

En étudiant la solubilité de CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂ et N₂ dans HPyNTf₂, et en comparant ces résultats à ceux obtenus dans d'autres liquides ioniques, J. F. Brennecke et coll. ont démontré que les gaz, et en particulier le CO₂, interagissent fortement avec l'anion de la plupart des liquides ioniques. Le cation et les autres substituants jouent alors un rôle secondaire. De façon générale, l'affinité pour le CO₂ par rapport à N₂ et aux hydrocarbures légers est meilleure avec les LI qu'avec de nombreux solvants conventionnels polaires ou non. La solubilité de l'O₂ tend à être plus élevée dans les LIS que dans les solvants organiques utilisés couramment en électrochimie. De plus, les solubilités des gaz dans les LIS peuvent être modulées pour des applications spécifiques. Depuis quelques années, de nombreux chercheurs essaient d'améliorer la solubilité du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques pour des applications chimiques ou pour du stockage.

Récemment, Y.F. Hu et coll. ont regroupé les paramètres influant sur la solubilité des gaz dans les LIS afin d'appréhender le comportement de ces composés selon leurs structures et leurs puretés.

I.6.5. Sécurité et environnement:

I.6.5.1. Des solvants moins dangereux:

Les liquides ioniques présentent des avantages au niveau de leur utilisation et leur stockage. En effet, la plupart des liquides ioniques sont ininflammables et non explosifs dans les conditions ambiantes. De plus, leur tension de vapeur étant très faible, le risque d'exposition est moins important que pour les solvants organiques volatils et par conséquent, aucune dégradation

atmosphérique par photochimie n'est possible. Cet argument est souvent repris pour évoquer la possible utilisation des LI comme alternative verte aux solvants volatils traditionnels.

I.6.5.2. Toxicité:

Comme il a été cité précédemment, l'utilisation des liquides ioniques en chimie permet de réduire la pollution atmosphérique. Il est néanmoins possible d'en libérer dans l'environnement, soit par fuite accidentelle, soit dans les effluents avec lesquels ils ont été en contact, pouvant causer la pollution de l'eau ou des sols et contaminer le milieu aquatique. Depuis plusieurs années, de nombreux groupes de recherche se penchent sur l'étude de la toxicité de ces nouveaux solvants sur des bactéries (*Vibrio Fischeri* par exemple), des daphnies, des algues vertes, des poissons (*Danio rerio*), des amphibiens (*Rana nigromaculata*), etc. Cette écotoxicité des liquides ioniques est globalement élevée par rapport aux solvants organiques classiques mais leur structure (cation/anion/chaîne carbonée) semble influencer leur toxicité intrinsèque.

Des travaux ont été effectués *in vitro* sur la cytotoxicité de LI à base de cations imidazoliums vis-à-vis de cellules de tumeurs humaines de la lignée HeLa. Les résultats montrent que dans le cas du cation 1-butyl-3-méthyl imidazolium, la toxicité dépend très fortement de l'anion associé. Ainsi, les valeurs d'EC50 sont plus faibles lorsque l'anion tétrafluoroborate est utilisé. Aucune dépendance directe n'est observée entre la diminution de l'EC50 et l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle du méthyle au *n*-hexyle. Par contre, la toxicité du liquide ionique à chaîne *n*-décyle est d'un ordre de magnitude moins toxique que son homologue à chaîne *n*-hexyle.

Globalement, les liquides ioniques à cation imidazolium sont plus toxiques que les solvants organiques de type dichlorométhane, toluène ou xylène. Il faut cependant noter que ces études sur l'écotoxicité des LIS ne donnent pas encore d'informations sur l'impact sur la santé humaine à ce stade des recherches.

I.6.5.3. Dégradation des liquides ioniques:

Depuis les années 2000, les chimistes s'intéressent particulièrement à la stabilité des liquides ioniques pour différentes applications : dans le nucléaire par exemple, ils étudient leur stabilité vis-à-vis des rayonnements et en chimie environnementale, ils s'intéressent à la biodégradation et aux procédés avancés d'oxydation appliqués aux liquides ioniques.

L'étude de la stabilité thermique et électrochimique reste également un sujet important pour diverses applications. De plus, l'étude des produits de dégradation permet de mieux appréhender le comportement des LIS dans les réactions chimiques. Une revue détaillée de 2011 reprend toutes les études concernant la stabilité des liquides ioniques en fonction des

applications auxquelles ils sont destinés. Ce paragraphe se limitera donc aux identifications de produits de dégradation des liquides ioniques.

En 2006, P. Moisy et coll. ont étudié l'influence des rayonnements gamma sur les liquides ioniques hydrophobes BMImPF₆ et BMImNTf₂. Ils constatent un changement de couleur, en fonction du temps et de la dose d'irradiation, mesurée par l'absorbance en spectroscopie UV-Visible. Les densités, les tensions de surfaces et les indices de réfraction ne sont pas modifiés après irradiation. De même, les analyses en spectrométrie de masse d'ionisation (électrospray) et les analyses RMN révèlent la présence de produits de radiolyse non-volatils à des concentrations inférieures à 1% molaire pour une dose d'irradiation supérieure à 1200 kGy. Cependant, la viscosité des liquides ioniques augmente légèrement après radiolyse, et la conductivité ionique diminue logiquement. Comme indiqué dans la (**Figure I.11**), plusieurs produits de dégradation ont été identifiés ; la radiolyse du cation imidazoliums conduit aux radicaux C₄H₈[•] et H[•] et celle de l'anion NTf₂⁻ aux radicaux CF₃[•]. La recombinaison de ces

produits primaires de radiolyse permet la formation de différentes espèces acides.

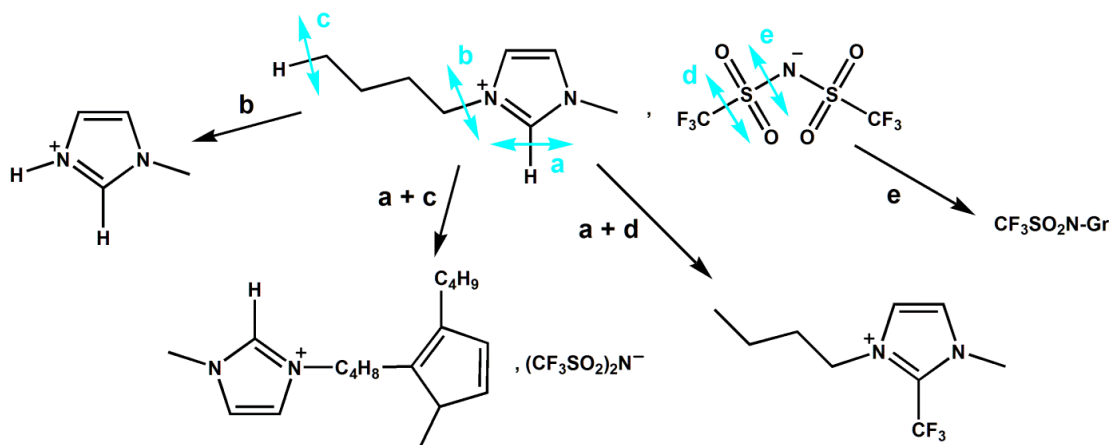


Figure I.11 : Proposition de schéma simplifié de la dégradation de BMImNTf₂ par radiolyse

La biodégradation des liquides ioniques a également été étudiée pour des séries de cations et d'anions. Certains liquides ioniques sont fortement biodégradables mais encore une fois, selon la nature du cation, de l'anion et de la chaîne alkyle, un liquide ionique l'est plus ou moins. Lorsque les LIS seront utilisés à plus grande échelle et il sera possible de les retrouver dans les stations de traitement des eaux usées. En raison de leur grande stabilité chimique, ces composés pourraient devenir des polluants persistants, traversant ainsi les Systems classiques de retraitement des eaux usées vers les eaux naturelles. Dans l'optique de vérifier les futures possibilités de traitement des eaux contenant des liquides ioniques, P. Stepnowski et coll. ont comparé plusieurs procédés avancés d'oxydation sur la stabilité de LI à cation imidazoliums :

UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂... Le procédé Fenton modifié (H₂O₂ en présence d'ions Fe³⁺) s'avérant être le plus efficace, les chercheurs ont identifié certains paramètres agissant directement sur la dégradation de liquides ioniques en solution aqueuse. Ainsi, pour des cations imidazoliums, la dégradation est plus difficile selon l'anion associé, dans l'ordre Cl⁻ < C(CN)₃⁻ < CF₃SO₃⁻ ou selon la longueur de la chaîne alkyle ; un LI à chaîne octyle en position 1-N est alors plus résistant au traitement qu'un LI à chaîne butyle. De même, un cation pyridinium semble plus résistant qu'un cation imidazolium mais les auteurs suspectent alors un mécanisme

de dégradation différent. En effet, les radicaux HO[•] produits par le procédé Fenton modifié peuvent attaquer les trois carbones du cycle imidazolium du BMImCl. Les produits majoritaires de dégradation ont pu être mis en évidence par analyses en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Ainsi, la dégradation d'imidazolium conduit principalement à la formation d'imidazolones (m/z = 154) et à 18 espèces de même masse m/z = 170, correspondant à des dérivés d'imidazolones substitués par des groupements hydroxyles principalement au niveau de la chaîne alkyle. Les dérivés d'imidazolones sont sensibles à l'oxydation en raison de leur liaison labile N-C conduisant à un clivage oxydant avec ouverture de cycle (**Figure I.12**).

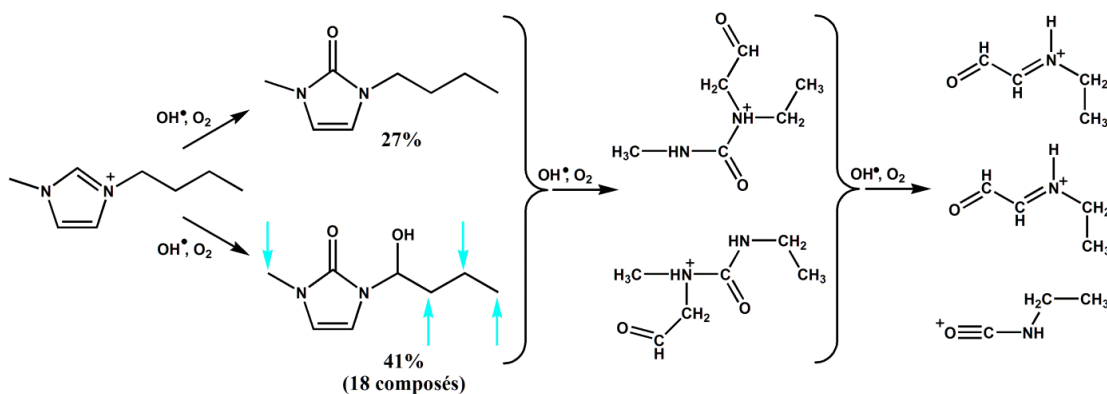


Figure I.12 : Schéma des intermédiaires les plus abondants obtenu après dégradation de BMImCl par le système de Fenton modifié

L'identification des produits de dégradation des liquides ioniques et des mécanismes associés en sont encore à leurs balbutiements. Pour preuve, toutes ces études ne portent que sur le cation imidazolium, le plus couramment utilisé à ce jour. De plus, aucun modèle n'a été développé pour d'autres cations, notamment pour les cycles non aromatiques. Afin de simplifier ces études, l'anion pris en compte est souvent de type halogénure mais peu d'informations sont disponibles pour le moment sur la dégradation des anions NTF₂⁻ par exemple. S. C. Tsang et

coll. ont travaillé sur la dégradation de liquides ioniques à cations 1,3-dialkylimidazolium sous ultrasons à une fréquence de 375 kHz et en milieu oxydant (H_2O_2/CH_3COOH).Après heures de traitement, ils réussissent à dégrader plus de 99% du BMImBF₄.

Conclusion:

Cette étude bibliographique nous a permis de décrire différentes caractéristiques des liquides ioniques qui en font de bons candidats pour le remplacement des solvants organiques volatils utilisés dans l'industrie chimique. Ainsi, leur faible tension de vapeur, leurs grandes stabilités chimique et thermique et leur facilité de recyclage souvent mises en avant, en font des solvants de choix en chimie organique depuis déjà une trentaine d'année.

Un point négatif réside dans leur toxicité mal connue, même si le risque de contamination par inhalation est négligeable. Le potentiel industriel des « LIS » s'est concrètement traduit dans leur utilisation dans les trois procédés développés par Eastman Chemical Company, BASFBASIL TM et l'IFP-DIFASOLTM. A ce jour [11], la littérature ayant pour thème les liquides ioniques concerne essentiellement ceux à cation imidazolium, et conduisant à des mécanismes encore peu identifiés. Les propriétés modulables des liquides ioniques laissent imaginer la possibilité d'utilisations futures dans divers domaines de la chimie.

Référence bibliographique

Chapitre I:

- [1] Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [2] Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 214, 11-17.
- [3] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [4] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459-2477.
- [5] J.F.Brennecke, E.J.Maginn, *Aiche*, 47, 2001,2384.
- [6] R.A.Shelolon, *Chen.Commun*, 2001,2399.
- [7] Vallee, C.; Valerio, C.; Chauvin, Y.; Niccolai, G. P.; Basset, J.-M.; Santini, C. C.; Galland, J.-C.; Didillon, B. *J. Mol. Catal. A* **2004**, 214, 71-81.
- [8] Vallee, C.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M.; Santini, C. C.; Galland, J.-C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1835-1847.
- [9] Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 207-209
- [10] Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A. *Acc. Chem. Res. ACS ASAP*
- [11] Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 34, 2698-2700.
- [12] Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1403-1405.
- [13] Webb, P. B.; Sellin, M. F.; Kunene, T. E.; Williamson, S.; Slawin, A. M. Z.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15577-15588.
- [14] Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M. *Micro. Meso. Mat.* **2006**, 96, 29-35.
- [15] Galland, J. C.; Basset, J. M.; Vallee, C. In *Fr. Demande*; (Rhodia Chimie, Fr.). Fr, 2006; p 46 pp.
- [16] Basset, J. M.; Y., C.; Galland, J. C. In 2829763; *Rhodia Polyamide Intermediates*, Fr: France, 2003.
- [17] Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Lefebvre, F. *Magnetic Resonance in Chemistry* **1990**,28, 5-10.
- [18] Katsyuba, S. A.; Dyson, P. J.; Vandyukova, E. E.; Chernova, A. V.; Vidis, A. *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2556-2565.
- [19] Roman, J. P. J.; Paterniti, D. A.; See, R. F.; Churchill, M. R.; Atwood, J. D. *Organometallics* **1997**, 1484-1490.
- [20] Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed; Wiley-

VCH:Weinheim, 2003.

[21] Zhao, Y.-B.; Yan, Z.-Y.; Liang, Y.-M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1545-1549.

[22] Daguinet, C.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2004**, 23, 6080-6083.

[23] Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem.Eur. J.* **2003**, 9, 3263-3269.

[24] Lecocq, V.; Graille, A.; Santini, C. C.; Baudouin, A.; Chauvin Y.; Basset, J.-M.; Bouchu, D.; Fenet, B. *New J. Chem.* **2005**, 29, 700-706.

[25] Chaumonnot, A.; Lamy, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadiou, B.; Chaudret, B.; Barthelat, J.-C.; Galland, J.-C. *Organometallics* **2004**, 23, 3363-3365.

[26] Sieffert, N.; Wipff, G. *J. Phys. chem. B* **2007**, 111, 7253-7266.

[27] JOHAN JACQUEMIN. Etude thermodynamique de liquide ionique non aqueux N°491, version 1-3 may 2012.

[28] Gregory Chatel, thèse de doctorat chimie. Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible, version 1-23 Jan 2013.

[29] Clément Comminges, thèse de doctorat "electrosynthèse organique en milieu liquide ionique", institut de chimie de matériaux paris, 2007

[30] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, 4, 73-80.

[31] J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1210-1216.

[32] 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.

[33] P. Wasserscheid, *Nature*, 439, 2006, 797.

[34] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure App. Chem.*, 72, 2000, 2275.

[35] J. P. Belieres, D. Gervasio, C. A. Angell; *Chem. Commun.* 46, Binary inorganic Ionic salt mixtures as high conductivity electrolytes for > 100 C fuel cells. Pp 4799 - 4801 (2006).

[36] D. A. Fort, R. P. Swatloski, P. Moyna, R. D. Rogers, G. Moyna ; *Chem. Commun* 109, pp 714 - 716(2006).

[37] S. Hayashi and H. Hamaguchi; *ChemInform* 36, pp 0931 (2005).

[38] X. Han and D. W. Armstrong; *Acc. Chem. Res.* 40, pp 1079 - 1086 (2007).

[39] SciFinder [en ligne] <http://scifinder.cas.org/scifinder> (disponible le 18 septembre 2012)

[40] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.

Chapitre II

II.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présentons des rappels sur les principales caractéristiques physiques des diélectriques.

L'étude de matériau diélectrique est née de besoin pratique des isolants pour fabriquer des condensateurs.

Dès le premiers temps électrostatique on savait que les diélectriques augmentent la capacité de charge d'un condensateur. Les matériaux diélectriques sont des isolants [1].

II.1.1. Définition d'un diélectrique :

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique.

Un milieu diélectrique est caractérisé par l'apparition d'une polarisation électrique sous l'action de champs électrique à l'extérieur.

La polarisation est une grandeur macroscopique qui traduit l'existence des moments dipolaires électriques à l'échelle microscopique [1].

Le but de la théorie des diélectriques doit être de permettre le calcul du moment dipolaire électrique induit par unité de volume sous l'action des champs électrique, à partir des données microscopiques (moléculaire, structure atomique, etc....). Le calcul de la polarisabilité nous permettra de relier le comportement macroscopique et microscopique du diélectrique; l'existence de la polarisation de la matière signifie qu'il existe des charges et de courant de polarisation, dans ces conditions les équations de Maxwell appliquées au milieu diélectrique s'écrivent:

$$\nabla \vec{E} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} - \frac{\rho_p + \rho_a}{\epsilon_0} \quad (\text{II-1})$$

$$\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{II-2})$$

$$\nabla \wedge \vec{B} = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$C^2 \nabla \wedge \vec{B} = \frac{j}{\epsilon_0} + \frac{\partial E}{\partial t} \quad (\text{II-4})$$

II.2. Notion de polarisation [1]:

II.2.1. Polarisation à l'échelle macroscopique:

La polarisation \vec{P} c'est une grandeur macroscopique qui résulte de la somme vectorielle de moments dipolaires contenus dans un volume élémentaire [1]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \quad \vec{P} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (\text{II-5})$$

\vec{r}_i vecteur de position de la charge q_i relié à une origine arbitraire, p_i moment dipolaire (c'est un

vecteur dirigé de la charge négative vers la charge positif de module $|\vec{p}| = qd$ avec d la distance entre les deux charge).

Quand P est différent de zéro le corps est polarisée; en générale la polarisation varie de point à un autre de diélectrique, mais reste sensiblement proportion au champ extérieur.

II.2.2. La charge de polarisation:

Elles sont répartir en surface et dans le volume de diélectrique, il faut donc considérer:

◆ **Distribution superficiel de charge** : pour un élément surfacique ds la normal \vec{n} oriente vers l'extérieur. En point M:

$$\sigma(\text{pol}) = \frac{dQ}{ds} = \vec{p} * \vec{n} \quad (\text{II-6})$$

Cette formule découle immédiatement de la polarisation qui est homogène à la densité de la charge surfacique.

◆ **Distribution volumique de charge:** la charge totale ΔQ qui sort du volume V par polarisation vérifie:

$$\Delta Q = \int \vec{P} * \vec{n} ds \quad (\text{II-7})$$

Elle est opposé à un excès de charge ΔQ_{pol} qui reste dans le volume, soit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta Q_{\text{pol}} = \Delta Q = - \int \vec{P} * \vec{n} ds = \int \nabla \cdot \vec{P} dV \quad \text{théorème de gauss} \\ \Delta Q_{\text{pol}} = \int \rho dV \\ \rho = - \nabla \cdot \vec{P} \end{array} \right. \quad (\text{II-8})$$

Si la polarisation uniforme (identique on tout point de diélectrique) implique que $\rho=0$, existence de charge de polarisation uniquement sur la surface.

II.2.3. Milieu diélectrique isotrope et anisotrope:

II.2.3.1. Milieu isotrope: sous l'action de champ électrique la polarisation est colinéaire à \vec{E} aussi au déplacement électrique \vec{D} ; ces dans le cas de liquide diélectrique et polycristallin cubique ou amorphe.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad ; \quad \epsilon = \epsilon_0 * \epsilon_r \quad (\text{II-9})$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad ; \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{II-10})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{II-9} \\ \text{II-10} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\epsilon_r = 1 + \chi} \quad (\text{II-11})$$

χ : est la susceptibilité électrique, c'est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique. Qui est un nombre complexe.

\vec{P} : est la polarisation du diélectrique.

\vec{E} : est le champ électrique.

ϵ_0 : est la permittivité du vide.

ϵ_r : permittivité relative

II.3.2. Milieu anisotrope: le vecteur de polarisation et de champ électrique ne sont plus colinéaire. La susceptibilité χ_{ij} définie par un tenseur de 2^{ème} rang.

Des considérations thermodynamique montrent que le tenseur χ_{ij} est une tenseur symétrie (6 composante indépendant) toujours vérifie:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

II.2.4. polarisation à l'échelle microscopique:

Si on considère une petite cavité sphérique du diélectrique de taille suffisante pour qu'elle puisse être traité comme un milieu continu, le champ local \vec{E}_{loc} ressenti en son centre est la somme du champ externe appliqué, du champ créé par le diélectrique extérieure à la sphère et du champ induit par les dipôles à l'intérieur de la sphère.

D'après Lorentz, le champ dans la cavité sphérique est

$$\vec{E}_s = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-12})$$

Les dipôles étant repartis de manière isotrope dans la sphère $\vec{E}_v = \vec{0}$ D'où:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}_v = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-13})$$

Le moment dipolaire \vec{P}_i , d'une particule i est proportionnel au champ local subi par cette particule.

$$\vec{P}_i = \alpha_i \vec{E}_{loc} \quad (\text{II-14})$$

α_i étant la polarisabilité de la particule.

En suppose N_i , le nombre de dipôle élémentaire de type i par unité de volume, le vecteur de polarisation s'écrit:

$$\vec{P} = \sum_i \alpha_i N_i \vec{E}_{loc} = \sum_i \alpha_i N_i \vec{E} + \sum_i \alpha_i N_i \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-15})$$

En remplaçant \vec{P} par $\epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$ on obtient la formule de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\sum_i \alpha_i N_i}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-16})$$

Donc la permittivité d'un matériau diélectrique dépend de la polarisabilité des différentes

particules qui le constituent.

Atome	α ($\times 10^{-40} \text{F.m}^2$)	m
C	1.064	12.01
H	0.484	1.01
O (alcool)	0.671	16.00
O (carbonyl)	0.973	-
O (ether)	0.723	-
O (ester)	0.722	-
Si	4.17	28.08
F (one/carbon)	0.418	19.00
Cl	2.625	35.45
Br	3.901	79.91
I	6.116	126.90
S	3.476	32.06
N	1.1-1.94	14.01

Tableau II.1: Polarisabilité et masse molaire de certains atomes [5]

Certaines molécules de par leur géométrie ainsi que de par la nature de leurs liens chimiques possèdent un moment dipolaire électrique permanent. L'eau et le PVC sont des exemples de ce type de matériau. Ces matériaux sont des matériaux polaires. L'intensité de ce moment dipolaire dépend de la nature du lien chimique. **Le tableau II.1** donne les valeurs numériques du moment dipolaire permanent pour certains liquides. Ce moment dipolaire est exprimé en Debye avec $1 \text{ D} = 3,3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

Matériau	(kg/m ³)	ϵ_r	n^2	μ (Debye)
Hexane (C ₆ H ₁₄)	655	1,89	1,89	0
Heptane (C ₇ H ₁₆)	684	1,92	1,92	0
Benzène (C ₆ H ₆)	879	2,28	2,25	0
Tétrachlorure du carbone (CCl ₄)	1600	2,24	2,13	0
Eau (H ₂ O)	1000	80,4	1,77	1,85
Méthanol (CH ₃ OH)	791	33,6	1,76	1,70
Chloroforme (CHCl ₃)	1483	4,81	2,07	1,0

Tableau II.2: Propriétés électriques de certains liquides polaires et non polaires.

Normalement, en l'absence d'un champ électrique externe, tous les dipôles permanents sont orientés de façon aléatoire de telle sorte que la polarisation nette résultante est zéro.

Par contre, en présence d'un champ électrique, ces dipôles vont commencer à s'orienter dans la direction du champ et la polarisation résultante est non nulle. Pour des valeurs de champ modérées, ce phénomène reste proportionnel avec le champ électrique. On peut alors écrire:

$$\vec{P}_d = \frac{N_d \mu^2}{3KT} \vec{E} \quad (\text{II-17})$$

Où μ est le moment dipolaire du dipôle permanent, N_d le nombre de ces dipôle par unité de volume, T la température en Kelvin et k la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K). Le développement complet de l'équation ci-dessus a été fait par Paul Debye en 1945 [5, 6].

La polarisation totale, incluant les dipôles induits et l'orientation des dipôles permanents, peut donc être exprimé par:

$$\vec{P}_{\text{tot}} = \left(\frac{N_d \mu^2}{3KT} + N_i \alpha \right) \vec{E} \quad (\text{II-18})$$

En combinant cette équation avec les équations (II-9), on peut donc écrire pour la permittivité relative d'un matériau :

$$\epsilon_r - 1 = \frac{N_d \mu^2}{3\epsilon_0 KT} + \frac{N_i \alpha}{\epsilon_0} \quad (\text{II-19})$$

Le développement de l'équation (II-19) suppose que les dipôles dans un matériau se comportent de façon complètement indépendante. Évidemment cette supposition n'est vraie que pour les substances très diluées comme les gaz à basse pression. On peut modifier l'équation (II-19) pour tenir compte de l'interaction entre les dipôles. Cette modification s'exprime par l'équation de **Clausius-Mossotti** (voir [5] pour une démonstration complète) :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_d \mu^2}{3\epsilon_0 KT} + \frac{N_i \alpha}{\epsilon_0} \quad (\text{II-20})$$

On note que lorsque la polarisation d'un matériau est faible ($\chi \ll 1$), l'équation (II-20) se réduit à l'équation (II-19). Pour un composé moléculaire, la polarisabilité représente la somme des polarisabilités de chaque atome de telle sorte que N_i et N_d représentent tous les deux le nombre de molécules par unité de volume. On peut donc écrire :

$$N = \frac{\rho N_A}{M} \quad (\text{II-21})$$

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left[\frac{\mu^2}{3KT} + \alpha \right] \quad (\text{II-22})$$

Où N est le nombre de molécules par m^3 , N_A est le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique

et M la masse molaire. Une équation connue depuis fort longtemps pour l'indice de réfraction des diélectriques est l'équation de **Lorentz-Lorenz** donnée par :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-23})$$

Où n est l'indice de réfraction. De toute évidence, si on utilise l'égalité $n^2 = \epsilon_r$, l'équation de **Lorentz-Lorenz** se ramène à celle de **Clausius-Mossotti** sans la contribution des dipôles permanents. On peut facilement comprendre cette constatation puisqu'aux fréquences optiques, les dipôles permanents sont beaucoup trop « lents » pour pouvoir suivre les oscillations du champ électrique et ne réagissent pas du tout à la sollicitation électrique. On peut illustrer graphiquement cet énoncé par un graphique de la permittivité ou de la polarisation d'un matériau polaire (comme l'eau) en fonction de la fréquence. Dans ce graphique, illustré à **la figure: 1**, on constate aisément que la contribution des dipôles permanents, notée P_d , s'ajoute à celle des dipôles induites, P_a et P_e , seulement lorsque la fréquence est inférieure à une certaine fréquence de coupure (appelée plutôt fréquence pic parce qu'elle correspond à la valeur maximale des pertes diélectriques).

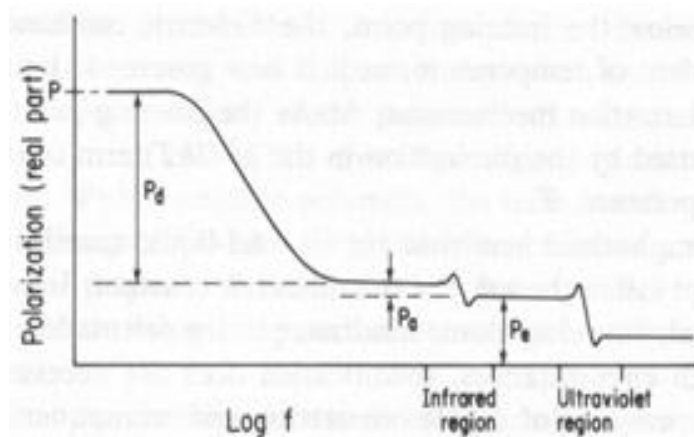


Figure II.1: Variation de la polarisation en fonction de la fréquence (tiré de [7])

Le tableau 2 donne des valeurs des indices de réfraction et des permittivités statiques pour différents matériaux, polaires ($\mu \neq 0$) et non polaires ($\mu = 0$). On constate la différence importante entre la permittivité à haute fréquence (n^2) et la permittivité statique pour les liquides polaires.

II.2.5. définition des champs électriques [1]:

II.2.5.1. champs extérieures: c'est le champ produit par les charges extérieur du matériau ou au diélectrique (\vec{E}_0)

II.2.5.2. champ de dépolarisation: c'est le champ produit par les charges surfaciques de polarisation qui tend à s'opposer au champ extérieur (\vec{E}_0). Si le matériau est homogène la polarisation est uniforme quand ont le placer dans un champ uniforme. si sa forme extérieure est celle d'un ellipsoïde orienté avec de ses axes parallèle au champ appliqué (\vec{E}_0); la polarisation et le champ de dépolarisation est parallèle au champ \vec{E}_0 . Le champ de dépolarisation est défini par la relation suivante:

$$\vec{E}_d = -N \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (\text{II-24})$$

N: facteur de dépolarisation du diélectrique, est dépend l'axe de l'ellipsoïde.

II.2.5.3. champ macroscopique : c'est une grandeur macroscopique qui traduit la valeur moyenne du champ électrique étendu dans un volume élémentaire. C'est le champ résultant. Peut être défini comme la moyenne du champ électrique sur le volume de la maille cristalline. C'est le champ macroscopique qui intervient dans les équations de maxwell. Pour un conducteur devient nul.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_d \quad (\text{II-25})$$

II.2.5.4. Champ électrique local:

D'un point de vue microscopique, le champ local est le champ qui règne a l'emplacement d'un molécule ou d'un atome du milieu dielectrique. il va nous servir pour le calcul de la polarisabilité d'un atome ou molécule "polarisation microscopique". C'est le champ crée par des charges "extérieur et intérieur" à l'exception de la charge qui situe au site considéré.

II.2.5.5. Modèle de Lorentz: "pour structure cubique et corps isotrope"

C'est le calcul du champ électrique local appliqué sur un atome ou une molécule qui place dans un cristal ou substance isotrope. On imagine que l'atome ou la molécule qui soumises a ce champ au centre de cavité sphérique fictive de rayon très grand par rapport aux dimensions atomique, mais plus petite que dimensions de cristal.

Les atomes extérieurs de la cavité fictive peuvent être traités comme le diélectrique polarise uniformément. Les charge de polarisation apparaissent en surface et donnent lieu au champ de

dépolarisation E_d et E_s due aux charges apparaît à la surface de cavité.

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}_v \quad (\text{II-26})$$

Nous allons calculer toutes les contributions aux champs locaux \vec{E}_{loc} qui règne au centre de la cavité sphérique :

◆ **Champ de dépolarisation:** l'échantillon diélectrique est supposé de la forme ellipsoïde orienté avec l'axe qui parallèle au champ extérieur. La polarisation est uniforme et les charges apparaissent uniquement en surface [voir équation (II-9)].

◆ **Champ de Lorentz:** c'est le champ à été calculé par Lorentz. la densité de charge superficielle apparaît à la surface de cavité sphérique est

$$\sigma_{pol} = \vec{P} \cdot \vec{n} = \frac{dq}{ds} \quad (\text{II-27})$$

Pour des raisons de symétrie on calcule la projection du champ électrique au centre de cavité "o" sur la direction de polarisation.

Pour une couronne de surface ds :

$$ds = 2\pi a^2 \sin\theta d\theta \quad (\text{II-28})$$

$$dE_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{dq}{r^2} \cos\theta \quad (\text{II-29})$$

À partir des équations (II-27), (II-28), (II-29) on obtient :

$$E_s = \int_0^\pi \frac{P \sin\theta \cos\theta \cos\theta}{2\epsilon_0} d\theta \quad (\text{II-30})$$

Par Intégration:

$$E_s = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (\text{II-31})$$

➤ **Le champ du dipôle intérieure de cavité \vec{E}_v :** c'est le champ seul qui dépend de la structure particulière du cristal le calcul doit être fait pour chaque type de structure. Le cas le plus fréquent est celui de cristal à symétrie cubique ou substance isotrope, pour lequel ce champ est nul ($E_v = 0$). l'effet d'un champ produit par un dipôle \vec{P}_i est:

$$\vec{E}_v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{3\vec{P}_i \vec{r}_i - r_i^2 \vec{P}_i}{r_i^5} \quad (\text{II-32})$$

II.2.6. Origine de la polarisabilité [2]:

En soumettant le matériau à un champ électrique de tels dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. D'un point de vue microscopique, on peut relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. Il est cependant impossible de mesurer de telles grandeurs microscopiques. On préfère utiliser une grandeur macroscopique, la polarisation, qui vaut la somme de tous les dipôles du matériau. En fait la polarisabilité est le

résultat de différents mécanismes de déplacement et d'orientation de particules chargées sous l'effet du champ électrique.

A chacun des mécanismes décrit dans le **tableau II.3** sont associées une polarisabilité et une durée d'établissement. Plus les entités considérées sont massives, plus leur mobilité est réduite et plus le temps nécessaire à l'orientation sous champ sera long, une durée d'établissement de la polarisation peut donc être associée à chaque type de mécanisme de déplacement.

- e. **La polarisabilité électronique**, toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,
- f. **La polarisabilité atomique ou anionique** est due aux déplacements relatifs des atomes (ions) qui forment des molécules ou cristal,
- g. **La polarisabilité d'orientation** dans le cas où le matériau contient des molécules polarisables; il existe des dipôles permanents qui par agitation thermique ont une résultante nulle. Sous l'action du champ électrique ces dipôles tendent à s'aligner avec le champ extérieur (la polarisation dépend fortement de la température).
- h. **La polarisabilité inter-faciale (de charge d'espace)**: il provient de l'accumulation des charges autour des défauts qu'il existe dans les cristaux (centre d'impureté, lacune, dislocation.....) et dans les matériaux hétérogènes. Dans le tableau ci-dessous on donne les différentes contributions provoquant la polarisation dans un diélectrique:


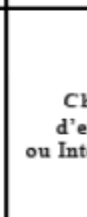
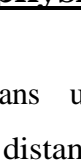
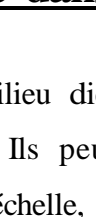
Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Tableau II.3: les types de polarisabilité

II.2.7. Phénomène physique dans les milieux diélectriques :

Les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur de grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude négligeable à notre échelle, mais peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau: le nuage électronique peut être déformé et ainsi crée un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles).

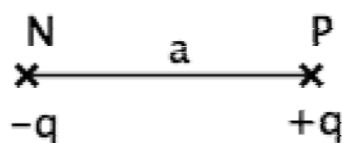


Figure 2 : Schéma d'un dipôle

Un dipôle électrostatique se définit par un ensemble de 2 points P et N de charge respective (+q) et (-q) distant de **a**.

Cette notion est principalement utilisée en chimie où certaines liaisons entre molécules peuvent être expliquées en modélisant ces molécules par un dipôle.

a. Polarisation des diélectriques :

Lors de l'application d'un champ électrique sur un matériau diélectrique, les molécules ou atomes dont il est constitué sont déformés de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives qui les composent ne coïncident plus, cette situation se présente pour certaines molécules même en l'absence d'un champ électrique extérieur (exemple, la molécule d'eau). Un tel atome

ou une telle molécule possède ce que l'on nomme un "**moment dipolaire électrique**" (induit (Les pertes diélectriques sont dues aux mouvement des porteurs de charges. L'effet de ces mouvement est appelé polarisation induite) ou spontanée), grandeur qui caractérise à la fois la distance entre ces barycentres et la valeur absolue des charges

déplacées. Cette polarisation crée elle-même un champ électrique \vec{E} qui se superpose, à l'intérieur du matériau, à un éventuel champ initialement appliqué. Le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique appliqué \vec{E} La polarisation diélectrique P (t) est introduite d'un point de vue macroscopique par l'équation liant le champ électrique E(t) au déplacement électrique D(t):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II-33})$$

Elle correspond macroscopiquement aux orientations des différents dipôles. On peut regrouper les polarisations en 2 grandes classes:

Les polarisations proches du domaine optique (10^{-12}), et instantanées à notre échelle. Elles regroupent les polarisations électroniques et atomiques dues aux déplacements du nuage électronique et des atomes liés au sein de la molécule lors de l'application d'un champ électrique. Leur contribution au déplacement électrique est représentée par la permittivité (ou constante diélectrique) hautes fréquences.

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{II-34})$$

La polarisation dipolaire correspondant à l'orientation des moments dipolaires. C'est cette dernière qui confère ses propriétés au diélectrique, dans la gamme de fréquences des applications du génie électrique.

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michaël Faraday en 1837.

On distingue plusieurs types de polarisation **Tableau 3**: électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, inter-faciale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation. La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle résulte des déplacements des orbites électroniques externes par rapport au noyau de l'atome.

La polarisation électronique s'établit en quelques secondes 10-15s; elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'à l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est à dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ électrique.

La polarisation élastique, électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

La polarisation ionique (ou atomique) résulte du déplacement des atomes liés par des liaisons ioniques. On rencontre les liaisons ioniques dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec une structure cristalline (cristaux ioniques). Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établit en environ 10-13s, donc plus lentement que la polarisation électronique, et dépend de la charge de l'ion et des forces de liaisons ioniques mutuelles. La polarisation ionique, de même que la polarisation électronique, créent des dipôles induits; elle ne provoque pas de pertes d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué. C'est donc une polarisation élastique. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge; elle est propre à la plupart des matériaux céramiques.

On peut aussi obtenir une polarisation diélectrique en comprimant un cristal: sous l'effet de l'application d'une contrainte extérieure C , il apparaît une polarisation électrique P . Par ailleurs, l'application d'un champ électrique E engendre une déformation élastique ϵ . C'est le phénomène de la piézoélectricité. Celle-ci a été mise en évidence, en 1880, par Pierre et Jacques Curie sur un cristal de quartz. La théorie phénoménologique de la piézoélectricité a été donnée par Voigt. Il existe une relation linéaire entre les grandeurs:

$$\mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} + \mathbf{dC} \quad (\text{II-35})$$

ϵ est la constante diélectrique, \mathbf{d} le coefficient piézoélectrique et \mathbf{C} un coefficient d'élasticité. Il faut souligner que si tous les ferroélectrique sont piézoélectriques, un solide peut être piézoélectrique sans être nécessairement ferroélectrique (est le cas du quartz par exemple). C'est l'application d'une contrainte extérieure qui, provoque le déplacement des centres de gravité des charges électriques, elle induit une polarisation électrique dans le cristal.

Soulignons, pour terminer, qu'il existe une différence essentielle entre la ferroélectricité et le ferromagnétisme qui a pour origine l'interaction entre des dipôles magnétiques individuels distincts, tandis que l'existence de la polarisation d'un ferroélectrique est un effet inhérent à la structure du cristal tout entier.

II.3. Définition de la constante diélectrique:[4]

Elle est caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire de mesure électrique capacitive. D'après le modèle du condensateur plan **figure 3**, la capacité \mathbf{C} mesurée dépend linéairement de la permittivité ϵ et des coefficients géométriques (épaisseur \mathbf{e} et surface \mathbf{S})

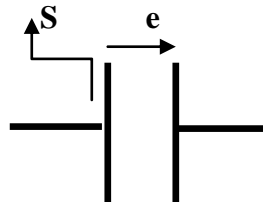


Figure II.3:condensateur plan

Le constant diélectrique symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevée. Dans la littérature, on parle souvent du constant diélectrique relatif ϵ_r

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{II-36})$$

Pour l'air ou les gaz ou le vide, $\epsilon_r = 1$ pour les autre isolant $\epsilon_r \geq 1$.

C'est à dire du rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle de la constant

diélectrique du vide prise comme référence ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$).

Au niveau microscopique, le constant diélectrique est lié à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu.

Le constant **diélectrique** est une grandeur tensorielle (la réponse du matériau peut dépendre de l'orientation des axes cristallographiques du matériau), qui se réduit à un scalaire dans les milieux isotropes. Elle est très généralement complexe, la partie imaginaire étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau.

La **constante diélectrique** est également notée **k** dans le domaine des circuits intégrés et des semi-conducteurs. Les matériaux dits **low-k** sont des diélectriques à faible permittivité. Ils sont utilisés comme isolants entre les interconnexions métalliques.

La permittivité peut varier avec la température, la fréquence et l'amplitude du champ électrique d'excitation, les contraintes extérieures, etc.....

II.3.1. Permittivité et fréquence: [2]

Au fur à mesure que la pulsation d'excitation d'un champ électrique alternatif augmente, certains types de polarisation n'ont plus le temps de s'établir des relaxations et des résonances apparaissent (**figure II.4**). Elles traduisent les variations de permittivité diélectrique du matériau en fonction de la fréquence

Soit un champ électrique sinusoïdal:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II-37})$$

Compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage δ (déplacement de la pulsation ω) peut apparaître entre le champ électrique appliqué \vec{E} et la polarisation induite :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i\omega t - \delta} \quad (\text{II-38})$$

L'induction électrique sera nécessairement sinusoïdale avec le même retard δ par rapport au champ appliqué :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 e^{i\omega t - \delta} = \epsilon_0 \epsilon_r^*(\omega) \vec{E} \quad (\text{II-39})$$

Il en découle que pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence):

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0)e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Avec:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0)\cos\delta \quad (\text{II-40})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_r(\omega = 0)\sin\delta$$

Le rapport de la partie imaginaire et réelle de permittivité donne accès au déphasage δ

$$\text{tag } \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{II-41})$$

Lorsque la fréquence du champ appliqué est très élevée et dépasse une certaine valeur, les dipôles ne peuvent plus suivre le champ électrique au cours du temps et leur mouvement devient de plus décalé d'où un phénomène de relaxation dans ce cas l'équation de la polarisation s'écrit:

$$\mathbf{P} + \tau \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (\text{II-42})$$

si $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t + \varphi}$ l'équation différentielle admet une solution:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad (\text{II-43})$$

D'après (II-42), (II-43) on trouve:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon_0 \chi}{1 + i\omega\tau} \mathbf{E} \quad (\text{II-44})$$

On pose: $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \mathbf{E} \quad (\text{II-45})$

Par comparaison on trouve:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\chi} = \frac{\chi}{1+i\omega\tau} \\ \tilde{\chi} = \chi' - i\chi'' \end{array} \right. \Longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \chi' = \frac{\chi}{1+\omega^2\tau^2} \\ \chi'' = \frac{\omega\tau\chi}{1+\omega^2\tau^2} \end{array} \right.$$

D'ou la permittivité s'écrit dans ce cas:

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 + \tilde{\chi}$$

Ou: $\epsilon'_r = 1 + \frac{\chi}{1+\omega^2\tau^2}$

(II-46)

$$\epsilon''_r = \frac{\omega\tau\chi}{1+\omega^2\tau^2}$$

τ : temps de relaxation.

ω : pulsation.

χ : susceptibilité électrique.

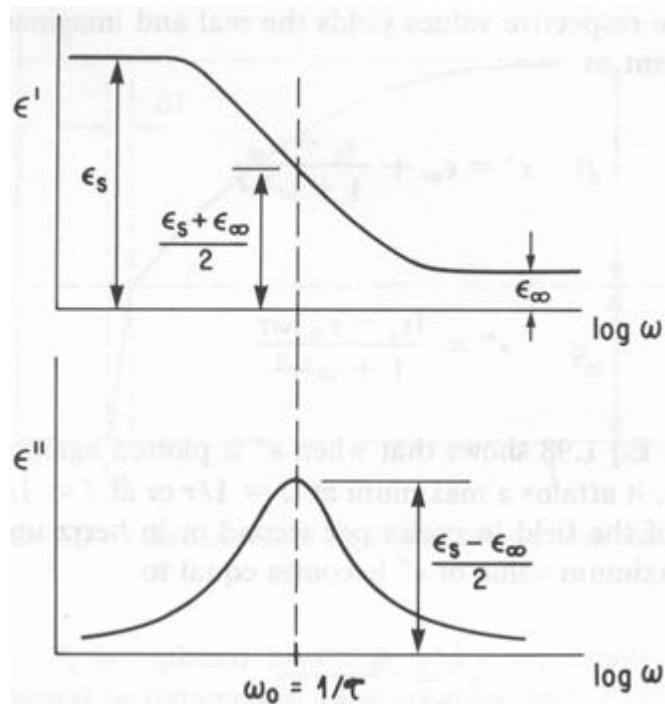


Figure II.4: variation de permittivité en fonction de fréquence.

II.4. Les pertes diélectriques: [2]

Lors d'un cycle, un matériau diélectrique absorbe de l'énergie. Cette absorption s'exprime par un coefficient de pertes (en%) qui est le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie totale fournie.

L'énergie dissipée par le travail électrique:

$$W_{\text{dissipé}} = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \, dV$$

Où dV est un élément de volume avec V : volume de diélectrique

L'énergie totale fournie à ce matériau, par exemple dans le cas d'un condensateur de capacité C d'épaisseur e et de surface S soumis à une tension U est

$$W_{\text{total}} = \frac{CU_{\text{max}}^2}{2} \quad \text{or} \quad C = \epsilon' S/e \quad \text{et} \quad U_{\text{max}} = eE_0$$

$$\text{D'ou :} \quad W_{\text{totale}} = V \epsilon' \frac{E_0^2}{2} \quad (\text{II-47})$$

$$\text{Ainsi coefficient de pertes} = \frac{W_{\text{dissipé}}}{W_{\text{totale}}} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{tag } \delta$$

II.5. Conductivité électrique: [10]

Ces pertes diélectriques se traduisent également par des courant de fuite, le matériau n'est pas parfaitement isolant et les charge électriques peuvent être évacuées par différents porteurs: des électrons libres et surtout des trous, des lacunes ou des ion pouvant migrer à travers le matériau la conductivité électrique σ traduit cette aptitude du matériau à laisser passer des charges électrique elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ϵ'' et dépend de la fréquence f

$$\sigma = \epsilon'' \omega \epsilon_0 \quad (\text{II-48})$$

Avec ω : la pulsation, $\omega = 2\pi f$

On peut représenter donc ϵ'' en fonction de $1/\omega$ à différentes températures, les pentes des droites obtenus donnent accès à l'énergie d'activation des espèces contribuant à la conductivité.

Un matériau ayant un comportement ohmique, c'est-à-dire linéaire, obéit à la relation

Suivante :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{II-49})$$

Où σ est la conductivité ($\Omega.m$)⁻¹, J la densité de courant (A/m^2), \vec{E} le champ électrique auquel le matériau est soumis. Quoique les diélectriques soient définis comme des matériaux ne permettant pas la circulation du courant électrique, en réalité, la grande majorité des diélectriques possède une conductivité non nulle et mesurable. De plus, l'équation (II-49) est vérifiée dans bien des cas pour des champs électriques modestes.

En considérant deux électrodes métalliques en contact avec un matériau peu conducteur, le courant électrique est donné par l'intégrale de surface suivante :

$$I = \int \mathbf{J} ds = \sigma \int \mathbf{E} ds \quad (\text{II-50})$$

En complétant l'intégrale de surface pour obtenir une surface fermée (le champ est nul pour le reste de la surface fermée) et en appliquant le théorème de Gauss, on obtient:

$$I = \frac{\sigma Q}{\epsilon} = \frac{\sigma C U_0}{\epsilon} \quad (\text{II-51})$$

$$I = \frac{\sigma C_0 U_0}{\epsilon_0}$$

Où C_0 est la capacité sous vide formée par le sandwich électrode-diélectrique-électrode, et U_0 est la différence de potentiel entre les deux électrodes. La résistance électrique est donc donnée par:

$$R = \frac{\epsilon_0}{\sigma C_0} \quad (\text{II-52})$$

Les matériaux montrent une plage extrêmement large de conductivité, plus large que n'importe quelle mesure physique. Les conducteurs métalliques ont typiquement des conductivités de l'ordre de $\approx 10^8$ ($\Omega.m$)⁻¹, alors que les isolants ont des conductivités dans la plage 10^{-10} à 10^{-20} ($\Omega.m$)⁻¹. Le tableau ci-dessous présente des valeurs de conductivité pour différents matériaux.

Matériau	Type	Conductivité ($\Omega \cdot m$) ⁻¹
Argent	conducteur	$6,1 \times 10^7$
Cuivre	conducteur	$5,7 \times 10^7$
Aluminium	conducteur	$3,5 \times 10^7$
Graphite	conducteur	$\approx 10^5$
Eau de mer	conducteur	≈ 4
Germanium (pure)	semi-conducteur	≈ 2
Eau distillé	isolant	$\approx 10^{-4}$
Verre	isolant	$\approx 10^{-12}$
Mica	isolant	$\approx 10^{-15}$
Huile minérale	isolant	$\approx 10^{-12}$
Huile silicone	isolant	$\approx 10^{-13}$
PMMA	isolant	$\approx 10^{-18}$
PE	isolant	$< 10^{-18}$

Tableau II.4: Conductivité pour différents matériaux

Dans un conducteur, nous savons qu'un courant électrique s'accompagne toujours d'un engagement de chaleur par effet Joule caractérisé par sa puissance en régime sinusoïdal. Par analogie, on dira qu'un diélectrique est, lorsqu'il est soumis à un champ électrique variable d'amplitude E , le siège de pertes diélectriques correspondant à une puissance dissipée :

$$P = \frac{1}{2} \sigma_d E^2 = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon'' E^2 \quad (\text{II-53})$$

La conductivité dynamique $\sigma_d(\omega)$ est donc une grandeur proportionnelle à la puissance dissipée dans le diélectrique. Même s'il décrit le même phénomène, le facteur de pertes $\epsilon''(\omega)$ revêt une information légèrement différente. Il est proportionnel à la quantité d'énergie perdue par cycle du signal alternatif. Dans le domaine fréquentiel, cela implique que s'il y a des pertes, la conductivité dynamique $\sigma_d(\omega)$ augmente continuellement avec la fréquence, alors que le facteur de pertes $\epsilon''(\omega)$ passe par un maximum à la fréquence pour laquelle la quantité d'énergie perdue par cycle du champ alternatif est maximale.

II.6. Mobilité ionique : [13]

Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , les ions hydratés se déplacent au milieu d'une foule compacte de molécules d'eau ($\approx 55 \text{ mol/l}$) qui gênent leur progression. La facilité avec laquelle l'ion peut se déplacer dépend principalement de la viscosité du milieu, de la taille de l'ion hydraté et de sa charge. Elle est définie par la mobilité ionique U qui exprime le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique appliqué et la vitesse de déplacement $\vec{v}(\text{m/s})$ de l'ion en résultant :

$$\vec{v} = U \times \vec{E} \quad (\text{II-54})$$

Pour un ion particulier i , la mobilité ionique U_i peut s'écrire :

$$U_i = \frac{q_i}{6\pi\eta r_i} \quad (\text{II-55})$$

Où q_i est la charge de l'ion considéré, η est le coefficient de viscosité du milieu (inversement proportionnel à la température), et r_i est le rayon de l'ion hydraté. Il est intéressant de noter que la mobilité de l'ion ne dépend pas seulement de sa charge mais aussi de sa taille à l'état hydraté, et donc différents types d'ions même à charge égale et en quantité identique pourront un courant électrique différent.

II.7. Conductivité ionique [13]:

Finalement, connaissant la mobilité ionique, la conductivité électrique $\sigma_i(\text{S/m})$ pour une concentration connue $C_i (\text{mol/m}^3)$ d'un ion i s'exprime par :

$$\sigma_i = F \cdot U_i \cdot |Z_i| \cdot C_i \quad (\text{II-56})$$

En pratique, on préfère définir une notion de conductivité propre à une espèce ionique indépendamment de sa concentration. C'est la **conductivité molaire ionique** :

$$\lambda_i = \frac{r_i}{C_i} = F \cdot U_i \cdot |Z_i| \quad (\text{II-57})$$

Cette grandeur est donc exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$.

La conductivité électrique totale d'une solution (en S/m) correspond à la somme des

contributions de chaque espèce ionique :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{II-58})$$

Ainsi, il est relativement aisé de déduire, grâce à la connaissance de la concentration des différentes espèces ioniques la conductivité de la solution qui en résultera. Néanmoins, il faut préciser que les relations données sont valables sous certaines conditions. Premièrement, la totalité de l'électrolyte doit être bien dissocié dans la solution. Deuxièmement, la concentration ionique doit être inférieure à une certaine limite sans quoi les interactions entre les ions peuvent réduire leur mobilité, et la conductivité n'est alors plus linéaire avec la concentration [16]. De plus la mobilité des ions est dépendante de la température. Une différence de température de 1°C peut engendrer une variation de conductivité de l'ordre de %. La conductivité ionique σ en (S/m) est une grandeur caractéristique du comportement électrolytique d'un matériau. Elle est parfois appelée également conductivité statique (σ_s) pour la distinguer de la conductivité liée aux pertes diélectriques (Equ. II-48)

❖ Différence entre la polarisation et la conduction [5]:

1. Durant la polarisation, les charges sont mises en mouvement mais ne peuvent jamais quitter la molécule. Par contre, la conduction est le déplacement des charges sur de grandes distances, qui se libèrent et quittent les particules.
2. La conduction dans les diélectriques est pratiquement assurée par les impuretés se trouvant dans l'isolant et non pas due à sa structure de base. La polarisation peut donc être représentée comme un grand nombre de charges se déplaçant sur de très petites distances, sans jamais quitter les molécules. Tandis que la conduction dans les diélectriques comme le déplacement d'une petite quantité de charges mais sur de larges distances.
3. la polarisation peut être considérée comme un mouvement élastique. Quand l'effet du champ électrique externe disparaît, les charges reviennent à leur position initiale, ce qui ne se passe jamais pour la conduction.
4. Tandis que la conduction se produit tant que la tension continue est appliquée, la polarisation ne se produit que lors de l'application ou de la suppression de la tension. La polarisation, et donc le courant capacitif, ne subsistent que lorsqu'il s'agit d'une tension alternative.

II.8. Rigidité diélectrique [5]:

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court circuit).

On utilise aussi l'expression **champ disruptif**. Pour un condensateur, quand cette valeur est dépassée, l'élément est détruit. La valeur maximale de la tension électrique appliquée aux bornes, est appelée tension de claquage du condensateur (Il existe un champ maximal que peut supporter un matériau diélectrique. Au-delà de ce champ, le matériau ne peut plus contenir les charges électriques sur ses électrodes et devient brusquement conducteur. Ce champ s'appelle le champ de rupture diélectrique ou de claquage).

Si le champ électrique dépasse la rigidité diélectrique du matériau, on parle de **claquage**, et le matériau peut voir ses propriétés physiques modifiées, parfois de façon réversible, et parfois de façon irréversible.our diminuer le couplage entre celles-ci.

Si on augmente la tension à la quelle est soumis un isolant au delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparait un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant l'isolant en suivant un chemin formé par des molécules ionisées. Dans ce cas l'isolant est percé: Il y a rupture diélectrique ou claquage (destruction de l'isolant), irréversible pour les isolants solides (carbonisation), réversible pour les isolants gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons). La rigidité diélectrique G d'un isolant est définie par le rapport entre la tension V à la quelle se produit le claquage et la distance l entre les électrodes entre les quelle est appliquée la tension :

$$G = \frac{V}{l} \quad \text{(II-59)}$$

G est généralement exprimé en KV/mm. Par rapport aux positions relatives de la direction du champ électrique et des surfaces principales de l'isolant, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale. La rigidité diélectrique dépend de :

- La fréquence, la forme et la durée d'application de la tension;
- La température, la pression et l'humidité de l'atmosphère;
- La présence d'impuretés dans l'isolant (bulles d'air, humidité. . .).

II.8.1 Rupture dans les gaz :

L'air est le matériau diélectrique le plus commun. Ses propriétés diélectriques sont d'une importance considérable. Normalement, l'air est un isolant pratiquement parfait à des champs modérés ($\sigma = 0$, $\epsilon'' = 0$). Lorsqu'un claquage survient, le gaz s'ionise et devient conducteur. La tension de claquage augmente au fur et à mesure que la distance entre les électrodes augmente. Par contre, le champ de claquage lui diminue de 3 kV/mm pour un champ uniforme sur de petites distances à 0,6 kV/mm pour des distances inter-électrodes de quelques mètres. Pour de très grandes distances, comme les éclairs atmosphériques, le champ de claquage n'est plus que de 0,1 kV/mm. Certains gaz ont des propriétés diélectriques supérieures à celles de l'air, comme par exemple le gaz carbonique (CO₂) et l'hexafluorure de soufre (SF₆). Le SF₆ a des propriétés supérieures à celles de l'air et du CO₂, ayant un champ de rupture 2,5 fois supérieur à celui de l'air et du CO₂ à la pression atmosphérique. Cet avantage est encore plus marqué à plus haute pression.

II.8.2 Rupture dans les liquides :

Les liquides utilisés dans les équipements haute tension servent à la fois comme isolant et comme dissipateur de chaleur. Ils ont aussi l'avantage de se régénérer si une rupture survient. Les liquides hautement purifiés ont des tenues diélectriques qui peuvent atteindre 100 kV/mm. Toutefois, cette valeur diminue rapidement lorsque des impuretés sont présentes. Le facteur le plus important affectant la tenue diélectrique des huiles minérales est la présence d'eau sous forme de fines gouttelettes en suspension. Par exemple, la présence de 100 ppm d'eau dans l'huile réduit sa tenue diélectrique à 20 % de la valeur de l'huile sec.

La présence de bulles gazeuses ayant une tenue diélectrique plus faible va considérablement affecter la tenue de l'huile puisqu'un claquage dans une bulle peut entraîner un claquage de tout le système d'isolation. En pratique, les liquides commerciaux utilisés ne peuvent pas être soumis à des traitements élaborés de purification de telle sorte que la tenue diélectrique va habituellement dépendre des impuretés présentes.

II.8.3 Rupture dans les solides :

Les matériaux solides isolants sont toujours présents dans les structures haute tension. Ils servent à la fois de supports mécaniques pour les pièces conductrices et de matériaux isolants

pour séparer ces pièces les unes des autres.

Généralement, un système d'isolation est composé d'une combinaison de matériaux solides, gazeux et mêmes liquides.

La rupture diélectrique des solides est un phénomène destructif qui modifie, de façon irréversible, la structure du matériau. Comme pour les gaz et les liquides, la rupture diélectrique des solides dépend d'un grand nombre de paramètres, comme la géométrie des échantillons ainsi que la procédure d'application de la tension. Plusieurs normes et standards définissent des procédures d'essai.

La valeur intrinsèque de la tenue diélectrique des solides est la plus haute qui soit et peut en théorie atteindre les 1 000 kV/mm. En pratique, les valeurs réelles sont beaucoup plus faibles. Le plus souvent, la rupture va survenir le long d'une surface, ou encore être causée par l'érosion due à des décharges partielles dans des cavités gazeuses ou encore se propager à partir d'un défaut dans une structure arborescente appelé arbre électrique.

Nous reviendrons sur ce sujet à la section suivante. La figure ci-dessus illustre la propagation d'un arbre électrique dans le polyéthylène.

◆ Chaque type de matériau possède une résistance au claquage (rigidité diélectrique) différente des autres. La rigidité diélectrique dépend considérablement de :

- 1)- la fréquence du réseau : la rigidité diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence ;
- 2)- température: la rigidité diélectrique diminue avec l'augmentation de la température;
- 3)- durée d'application de la tension

II.9. Relaxations diélectriques : [6]

II.9.1. Introduction :

La relaxation est un concept très important pour comprendre la dépendance fréquentielle des propriétés électriques des matériaux. Énonçons la définition générale au sens de la physique :

L'ensemble des phénomènes qui se produisent spontanément lorsque l'équilibre d'un système physique a été rompu et grâce auxquels le système revient progressivement à l'état d'équilibre. Dans un matériau soumis à un champ électrique, cette notion de relaxation indique le retour à une position d'équilibre du système de charges après l'excitation électrique, autrement dit, si le milieu est un diélectrique, à l'établissement de la polarisation du milieu. Le nouvel état stable étant obtenu pour un diélectrique lorsque l'ensemble des dipôles se sont

orientées dans la direction du champ. Ce concept de relaxation est donc lié à l'étude d'un matériau perturbé par un échelon de champ électrique. La grandeur caractéristique du phénomène est la **durée de relaxation τ** qui informe du temps nécessaire pour le retour à l'équilibre. Ce temps varie en fonction du mécanisme de polarisation concerné. Par exemple, la polarisation des nuages électroniques des atomes est un processus très rapide (de l'ordre de la picoseconde) et se caractérise donc par une durée de relaxation très courte. En revanche, la polarisation liée à l'orientation de molécules polaires (polarisation d'orientation), ou encore à l'accumulation de charges à des interfaces (polarisation inter-faciale) est beaucoup plus lente, et ce temps ne peut pas être négligé surtout si les cycles de variations du champ électrique sont du même ordre de grandeur. La relaxation est donc un phénomène temporel caractérisé par sa durée τ . Lorsque l'on s'intéresse à l'impact dans le domaine fréquentiel du phénomène de relaxation, on parle de dispersion diélectrique. À une durée de relaxation τ dans le domaine temporel, correspond une fréquence caractéristique $f_c = 1/(2\pi\tau)$ dans le domaine fréquentiel.

Dans le domaine fréquentiel, une dispersion se caractérise alors par une chute de permittivité $\epsilon'(\omega)$ autour de la fréquence caractéristique f_c traduisant la perte d'un processus de polarisation au fur et à mesure que la fréquence augmente, et par le passage par un maximum du facteur de pertes $\epsilon''(\omega)$ à la fréquence caractéristique f_c . Dans les milieux biologiques, les phénomènes de relaxations sont variés. Ce sont principalement les relaxations dipolaires liées typiquement à l'orientation des molécules d'eau, les relaxations d'interfaces type Maxwell-Wagner, ou encore les relaxations des contre-ions. Dans ce paragraphe, nous traiterons de l'approche théorique générale pour décrire les relaxations diélectriques selon le formalisme de Debye qui consiste à décrire la relaxation comme un système du premier ordre avec une constante de temps unique, puis nous aborderons un mode de description plus adapté à la réalité des milieux biologiques : le modèle de Cole-Cole qui repose sur la description du phénomène de relaxation non plus par une constante de temps unique mais par une distribution statistique des constantes de temps.

II.9. 2. Modèle de relaxation du 1er ordre : Formalisme de Debye :

Le formalisme de Debye a été à l'origine développé pour décrire les relaxations liées à l'orientation des molécules polaires (relaxation dipolaire) mais il constitue une approche théorique générale pour décrire les relaxations diélectriques des matériaux.

Il considère simplement qu'en réponse à un échelon de champ électrique, le milieu se polarise en suivant une loi du 1er ordre qui peut donc être représentée par la réponse temporelle ci-

dessous :

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_\infty + (\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_\infty)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{II-60})$$

Ou τ est la constante de temps de relaxation, P_∞ la polarisation dite instantanée et P_s la polarisation statique. La polarisation instantanée P_∞ permet de rendre compte des mécanismes de polarisation qui peuvent être considérés comme simultanés à l'apparition du champ électrique car très rapides (polarisation des nuages électroniques par exemple).

La polarisation statique P_s correspond à la nouvelle polarisation atteinte une fois le régime établi. Le profil d'évolution temporelle de la polarisation en réponse à un échelon de champ électrique selon le modèle de Debye est donné en Fig. II-5.

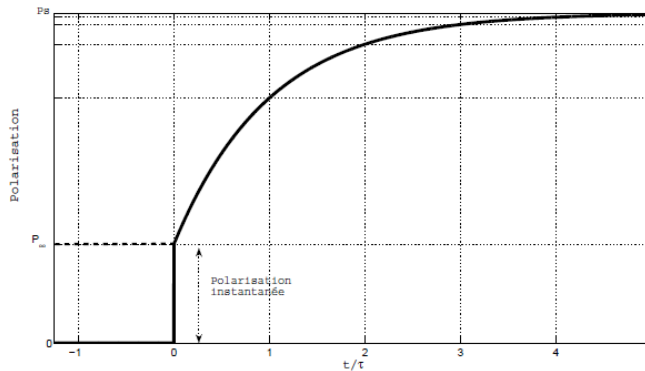


Figure II.5 : Evolution temporelle de la polarisation dans un matériau en réponse à un échelon de champ électrique, selon l'équation de Debye.

En opérant une transformation de Laplace sur l'expression II-60, il est possible de déduire la réponse du milieu en régime harmonique :

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{P}_\infty + \frac{\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{II-61})$$

Soit, pour la permittivité (équation de Debye) :

$$\boldsymbol{\epsilon}(\omega) = \boldsymbol{\epsilon}_\infty + \frac{\boldsymbol{\epsilon}_s - \boldsymbol{\epsilon}_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{II-62})$$

Où $f_c = 1/(2\pi\tau)$ est la fréquence caractéristique de relaxation, ϵ_s la permittivité statique c'est à

dire la permittivité existante pour des fréquences très inférieures à la fréquence caractéristique f_c , et ϵ_∞ est la limite de permittivité atteinte pour des fréquences très supérieures à la fréquence caractéristique f_c . Cette équation (Equ II-62) décrit le phénomène de relaxation en considérant un diélectrique pur. En réalité, on sait qu'un courant de conduction peut coexister dans le matériau. Pour traduire ce comportement mixte, la contribution de la conductivité statique σ peut être alors insérée dans l'équation de Debye qui devient l'équation de Debye modifiée :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (\text{II-63})$$

De cette expression on peut extraire la permittivité ϵ' , le facteur de pertes diélectriques ϵ'' et la conductivité globale σ' :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II-64})$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{II-65})$$

$$\sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) + \sigma \quad (\text{II-66})$$

De plus, en observant les expressions obtenues, on peut écrire :

$$\sigma'(\omega) - \sigma = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) = \omega^2\tau\epsilon_0(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty) \quad (\text{II-67})$$

Cette relation (relation de Kronig-Kramer) montre que la variation de conductivité et de permittivité sont interdépendantes. Lors d'une relaxation diélectrique une chute de ϵ' est forcément associée à une augmentation de σ' selon la relation II-67 (voir Fig. II-6).

Ceci constitue une équation de contrôle utile en pratique pour vérifier la cohérence des résultats expérimentaux [12] [9]. La représentation dans le domaine fréquentiel d'une relaxation modélisée par le modèle de Debye est donnée en Fig. II-6 par le spectre de conductivité et de permittivité et par le diagramme de Nyquist correspondant. La lecture du diagramme de Nyquist (Fig. II-6) (a) permet de déduire graphiquement les paramètres caractéristiques de la dispersion :

- ◆ La fréquence caractéristique f_c : c'est la fréquence pour laquelle le facteur de pertes diélectriques est maximal, c'est-à-dire la fréquence correspondant au sommet du demi-

cercle. A cette fréquence la permittivité est réduite de moitié.

- ◆ La chute $\Delta\epsilon'$ de la permittivité liée a la dispersion : c'est le diamètre du demi-cercle.
- ◆ Le facteur de pertes maximal $\Delta\epsilon''$: c'est le rayon du demi-cercle
- ◆ la permittivité statique ϵ_s et instantanée ϵ_∞ : ce sont les intersections du cercle avec l'axe des abscisses.

Dans les matériaux, tous les dipôles n'ont pas les mêmes durées de relaxations. Afin de considérer plusieurs phénomènes de relaxation distincts, l'équation de Debye peut s'écrire :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1+j\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+j\omega\tau_2} + \dots \quad (\text{II-68})$$

Ou chaque relaxation est caractérisée par sa chute de permittivité ($\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2, \Delta\epsilon_3$, etc..) et sa durée de relaxation propre (τ_1, τ_2, τ_3 , etc...). Deux exemples de représentations pour ce type de réponse sont données en Fig. II-6 (b, c, d, e). Le premier (Fig. 6 (c, d)) illustre le cas ou les constantes de temps sont parfaitement distinctes. Le deuxième (Fig. 6 (e, f)) présente une situation ou les constantes de temps sont relativement proches les unes des autres.

II.9.3. Distribution des constantes de temps : « Approche empirique de Cole-Cole »

En pratique, l'observation de la dépendance fréquentielle des milieux biologiques montre que ceux-ci obéissent rarement à un modèle de relaxation basé sur une constante de temps unique comme l'indique le formalisme de Debye. En général on observe plutôt dans le diagramme de Nyquist que la représentation de ϵ (ϵ') ne correspond pas à un demi-cercle dont le centre est placé sur l'axe des abscisses mais plutôt à un demi-cercle dont le centre se situe en dessous de l'axe des abscisses. Dans le mode de représentation fréquentielle (Fig. II-6 (a)), cela correspond à des dispersions s'étendant sur une plus large gamme de fréquences. Cette constatation était évidente depuis les années 1920 [10] et est généralisable pour une large gamme de matériaux (pas seulement les tissus biologiques).

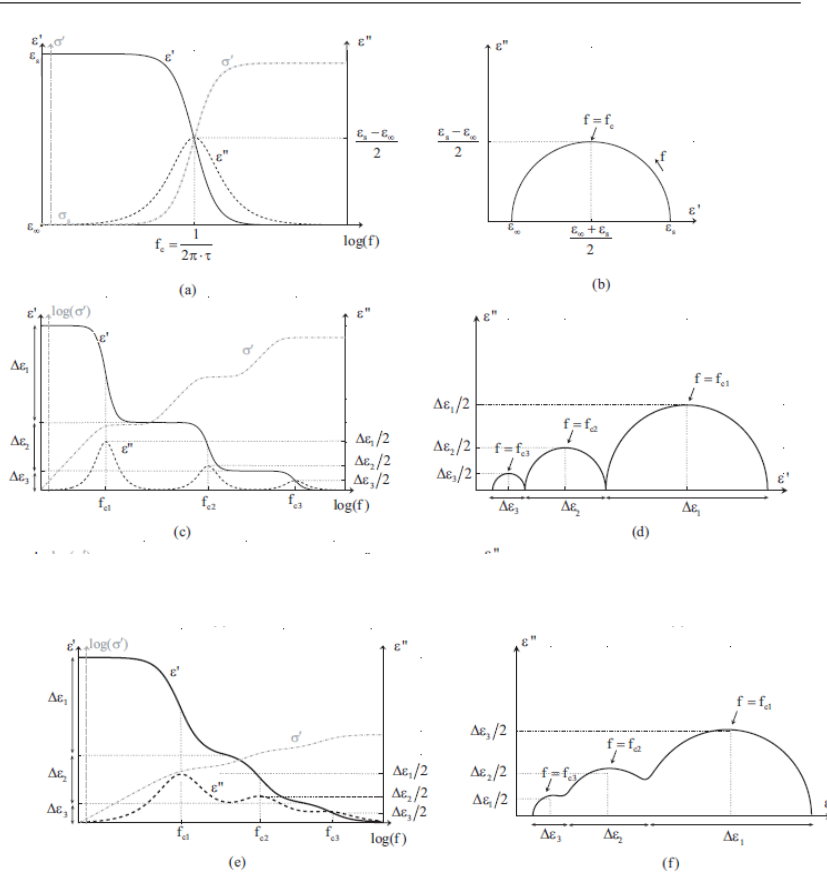


Figure II-6: Représentations de l'équation de Debye - (a)(b) Diagramme de Bode et de Nyquist pour une relaxation - (c) (d) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations parfaitement distinguables - (e) (f) Diagramme de Bode et de Nyquist pour trois relaxations ayant des fréquences caractéristiques proches les unes des autres.

De nombreuses tentatives d'explication ont été faites pour d'écrire cette tendance. Néanmoins, les mécanismes impliqués restent en général assez mal identifiés et complexes à modéliser. C'est pourquoi on a souvent recours à des modèles de relaxations empiriques qui permettent de paramétrer les données expérimentales sans explication formelle des phénomènes. Le modèle qui fut sans doute le plus utilisé, du fait de sa simplicité, est celui proposé par les frères Cole en 1941. La permittivité complexe pour ce modèle (appelée équation de Cole-Cole) est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad \text{(II-59)}$$

Avec $0 \leq \alpha \leq 1$. La spécificité de cette équation par rapport à l'équation de Debye est la

dépendance en puissance fractionnelle du terme $(j\omega\tau_0)$. L'utilisation de cette approche mathématique a provoqué de nombreux débats et peut être corrélée à différentes origines [11]. Souvent, on la voit comme une manière de mimer le comportement fréquentiel que suivrait la permittivité complexe si la relaxation n'était pas liée à une constante de temps unique mais plutôt à une distribution statistique de constantes de temps. La fonction de distribution des temps de relaxations correspondant au modèle de Cole-Cole peut être donnée par :

$$P(\ln(\tau)) = \frac{1}{2\pi} * \frac{\sin \alpha\pi}{\cosh((1-\alpha) \ln(\tau/\tau_0)) - \cos(\alpha\pi)} \quad (\text{II-70})$$

Où τ_0 est la constante de temps centrale de la distribution. La distribution est logarithmiquement symétrique par rapport à τ_0 (Fig. II-7). Le paramètre α caractérise la largeur de la distribution. $\alpha = 0$ correspond à une constante de temps unique (équivalent au modèle de Debye, Equ II-62). Lorsque α s'approche de 1, la distribution des temps de relaxation devient plus large et donc la dispersion dans le domaine fréquentiel également (Fig. II-7 (a, c)).

Ceci se traduit dans le diagramme de Nyquist par un aplatissement du demi-cercle (Fig. II-7(b)), traduisant une dispersion plus étendue sur la bande de fréquences. Dans les tissus biologiques, la valeur de α est généralement comprise entre 0.3 et 0.5. La distribution des temps de relaxations est parfois expliquée par la présence dans le milieu de dipôles différents, chacun ayant son propre temps de relaxation, ou par l'existence dans le milieu d'une distribution des paramètres morphologiques, comme par exemple les différentes tailles de cellules (la durée de relaxation étant liée à la taille pour l'effet Maxwell-Wagner [6]). Néanmoins, en l'absence de preuves satisfaisantes sur ces phénomènes, il convient de garder à l'esprit que l'équation de Cole-Cole n'est rien d'autre qu'un outil mathématique pour exprimer les résultats expérimentaux [12]. En Fig. II-7 (d) est également représenté le modèle électrique à composants discrets basé sur l'équation de Cole-Cole.

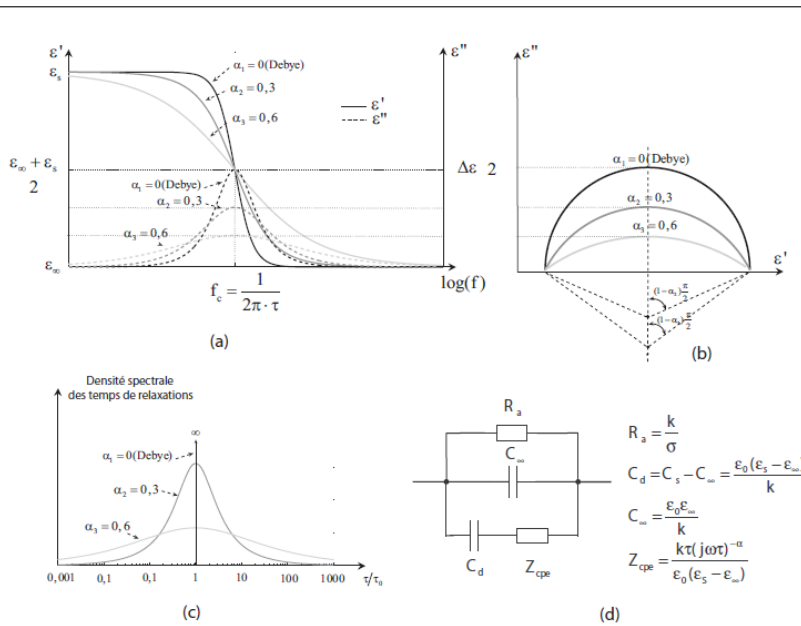


Figure II-7 : Représentation d'une relaxation selon le modèle Cole-Cole pour différentes valeurs du paramètre α - (a) représentation fréquentielle, (b) Diagramme de Nyquist, (c) fonction distribution des temps de relaxations, (d) Modèle électrique équivalent.

II.10. Spectroscopie diélectrique :

II.10.1. Définition [15]:

La spectroscopie d'impédance (S) est un terme qui recouvre les techniques de mesure de la réponse électrique linéaire d'un matériau donné (y compris les phénomènes d'électrode) et d'analyse de cette réponse pour produire des informations sur les propriétés physico-chimiques du système étudié. Les méthodes utilisées peuvent être classées en 3 principaux groupes suivant le type d'excitation électrique utilisée :

- (1) Marche ou rampe de potentiel
- (2) Bruit blanc
- (3) Tension alternative sinusoïdale

Une tension sinusoïdale $\mathbf{v}(t) = \mathbf{V}_m \cos(\omega t)$ est appliquée à une cellule (= électrodes + matériau). Il en résulte un courant $\mathbf{i}(t) = \mathbf{I}_m \cos(\omega t - \varphi)$ avec $\mathbf{I}_m = \mathbf{I}_m(\omega)$ et $\varphi = \varphi(\omega)$.

La pulsation est : $\omega = 2\pi f$

La grandeur $\mathbf{V}(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \cos(\omega t)}{I_m \cos(\omega t - \varphi)}$ est une fonction du temps, qui par exemple prend une valeur infinie lorsque le courant $I(t) = 0$.

Linéarité :

Les électrolytes liquides, les solides et tout particulièrement les interfaces qu'ils contiennent, exhibent des propriétés fortement non-linéaires. L'amplitude de la tension excitatrice doit donc suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire. Dans ce domaine, l'impédance est indépendante de l'amplitude V_m .

On associe à la tension $V(t) = V_m \cos(\omega t)$, le nombre complexe : $V = V_m e^{j\omega t}$, et au courant $I(t) = I_m \cos(\omega t - \delta)$ le nombre : $I = I_m e^{j\omega t - \delta}$

On définit l'impédance comme le nombre complexe : $Z = \frac{V}{I} = \frac{V_m}{I_m} e^{j\varphi(\omega)}$, de module

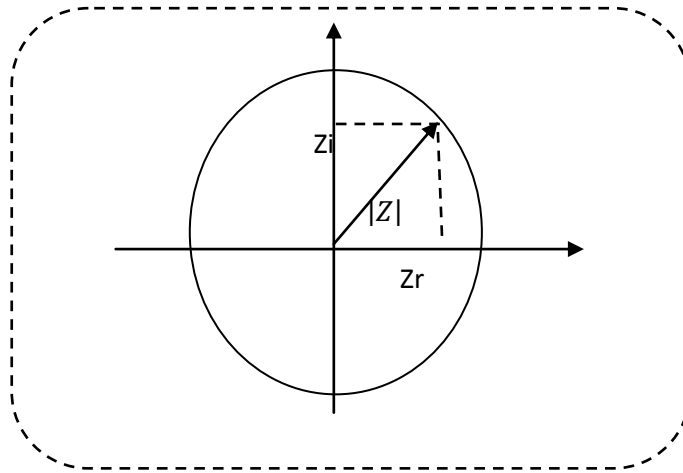
$|Z| = \frac{V_m}{I_m(\omega)}$ d'argument $\varphi(\omega)$. L'impédance Z correspond dans le plan complexe à un vecteur de longueur $|Z|$ et faisant un angle φ avec l'axe des réels. Elle contient 2 informations, d'abord le rapport de la tension maximale par l'intensité maximale, puis le déphasage existant entre tension et courant instantanés. Ces 2 grandeurs dépendent en général de la fréquence

$$Z = Z_r + jZ_i$$

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$$

$$\text{Re}(Z) = Z' = Z_r = |Z| \cos(\varphi)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = Z_i = |Z| \sin(\varphi)$$



II.10.2. Avantages et limitations:

La Spectroscopie d'Impédance (SI) est devenue un outil populaire dans la recherche par ce que sa mise en œuvre peut facilement être automatisée et par ce que ses résultats peuvent souvent être corrélés avec des variables ou des processus physico-chimiques tels que : transport de masse, vitesse de réaction, corrosion, propriétés diélectriques, défauts, microstructure, influence de la composition, mobilité et concentration des espèces mobiles, ...

Les désavantages de la SI sont principalement dus aux ambiguïtés lors de l'interprétation :

- Tous les systèmes réels possèdent une extension dans l'espace et leurs propriétés peuvent aussi être distribuées dans l'espace. Dans ces conditions, un Circuit Equivalent constitué d'un nombre fini d'éléments idéaux (R, L, C) peut-être inadapté pour modéliser la réponse du système étudié.
- Il y a un autre problème avec l'analyse par CE. En effet un circuit équivalent comprenant 3 ou plus éléments peut être réarrangé de multiple façons avec des valeurs différentes pour les éléments et toujours posséder la même impédance. Un CE n'est pas unique.

Pratiquement chaque liquide et solide peut faire passer le courant quand une tension lui est appliquée, quand la tension est constante, le rapport de cette dernière au courant (V/I) est connu comme résistance électrique du matériau, mais si cette tension appliquée est variable le rapport (V/I) est connu comme étant l'impédance du matériau.

Dans beaucoup de matériaux, particulièrement ceux qui ne sont pas généralement considérés comme des bons conducteurs d'électricité, l'impédance varie avec la variation de la fréquence de la tension appliquée, ceci peut être dû à la structure physique du matériau ou à des processus chimiques ou d'une combinaison des deux

Ainsi, si une mesure d'impédance sur une gamme appropriée de fréquence est faite, il est possible de relier les résultats aux propriétés physiques et chimiques du matériau, cette technique est connue en tant que la Spectroscopie Electrochimique d'Impédance (EIS), et qui est employée pour étudier des variétés énormes de matériaux et des mécanismes physiques et chimiques.

La caractérisation des matériaux par cette méthode est devenue un outil puissant d'analyse vu qu'elle n'est pas destructive et qu'elle peut être aisément répétée puisqu'elle est basée sur une mesure électrique simple, et qui consiste à mesurer l'intensité et la phase du courant traversé par un échantillon lorsque il est attaqué par une différence de potentiel, puis mesurer l'impédance de l'échantillon et le déphasage (courant/potentiel), et cela pour différentes fréquences d'où le nom de spectroscopie d'impédance.

Dans le domaine du traitement du signal, les données sont souvent représentées sous la forme de 2 courbes: $\log(|Z|)=f_1(\log(\omega))$ et $\varphi=f_2(\log(\omega))$, dites diagramme de Bode. Dans les sciences des matériaux la représentation dans le plan complexe: $Z_i=f(Z_r)$, courbe appelée **spectre d'impédance** (mais aussi diagramme de Nyquist par les automaticiens), s'est révélée extrêmement fructueuse car elle permet souvent une identification visuelle aisée des éléments électrique équivalents à la cellule mesurée. D'autre part, bien que ce soit l'impédance qui soit usuellement mesurée, il peut être utile de procéder à des changements de variables permettant

de mettre en exergue ces éléments.

II.10.3. Fonction de réponse et spectre diélectrique:

Les équations (II-43) à (II-36 et 46) sont des équations statiques et ne sont valables que lorsque le champ électrique appliqué est constant, c'est-à-dire très longtemps ($t \rightarrow \infty$) après l'application d'un échelon de tension. Pour un champ variable dans le temps la polarisation varie aussi dans le temps mais avec un certain retard sur le champ appliqué.

L'équation (II-43) devient donc :

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t) \quad (\text{II-71})$$

Afin d'analyser la dépendance temporelle de la polarisation sous l'action d'une sollicitation électrique, on doit définir la fonction de réponse diélectrique, $f(t)$, qui caractérise la réponse d'un milieu diélectrique à une excitation électrique spécifique.

Cette fonction est définie de la façon suivante. Considérons une impulsion de champ électrique E appliquée durant une courte période Δt . La fonction de réponse $f(t)$ est alors définie par :

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 (E \Delta t) f(t) \quad (\text{II-72})$$

En vertu du principe de causalité, il n'y a pas de réaction avant l'action donc :

$$f(t) \equiv 0 \text{ pour } t < 0 \quad (\text{II-73})$$

De plus, puisqu'il n'y a pas de polarisation permanente, on doit aussi avoir la condition suivante:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0$$

La fonction $f(t)$ est donc une fonction strictement décroissante. Un champ électrique variant de façon arbitraire, $E(t)$, peut être vue comme une somme d'impulsions. Par le théorème de superposition, on peut donc faire la somme de toutes les polarisations pour chacune de ces impulsions de telle sorte que la polarisation peut s'exprimer par la convolution suivante :

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \int_0^\infty f(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) d\tau \quad (\text{II-74})$$

Sous un champ diélectrique statique ($E = E_0$), (II-73) devient :

$$\mathbf{P}_s = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \int_0^\infty f(\tau) d\tau = \epsilon_0 \chi_s \mathbf{E}_0 \quad (\text{II-75})$$

où χ_s est la susceptibilité statique donc pour une fréquence égale à 0 (donc pour une sollicitation continue).

En pratique on ne mesure pas directement la polarisation d'un matériau. Par contre, on mesure le courant qui le traverse. La polarisation est reliée au courant par la loi d'Ampère qui exprime le courant total mesuré par un circuit par la somme du courant de déplacement avec celui de conduction directe :

$$\mathbf{J}(t) = \sigma \mathbf{E}(t) + \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} \quad (\text{II-76})$$

$$\mathbf{J}(t) = \sigma \mathbf{E}(t) + \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{p}(t)]$$

où $\mathbf{J}(t)$ est la densité de courant total (A/m²) et σ la conductivité. En combinant (II-75) et (II-76) on obtient :

$$\mathbf{J}(t) = \sigma \mathbf{E}(t) + \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{E}(t) + \int_0^\infty f(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) d\tau] \quad (\text{II-77})$$

Il est plus pratique d'exprimer (II-77) en termes du courant, $I(t)$, et de la tension, $U(t)$, plutôt qu'en termes de densité de courant et de champ électrique. Considérons le cas d'un condensateur plan-plan de surface A et de distance inter-électrodes d . Le courant et la tension sont reliés à la densité de courant et au champ électrique par:

$$\mathbf{J}(t) = \frac{I(t)}{A} \quad (\text{II-78})$$

$$\mathbf{E}(t) = \frac{U(t)}{d}$$

Finalement, à partir de (II-77) et de (II-78), on obtient:

$$\mathbf{I}(t) = \frac{C_0 \sigma U(t)}{\epsilon_0} + C_0 \frac{\partial}{\partial t} [U(t) + \int_0^\infty f(\tau) U(t - \tau) d\tau] \quad (\text{II-79})$$

Où C_0 est la capacité sous vide. Si on applique un échelon de tension défini par

$$\mathbf{U}(t) = \begin{cases} \mathbf{0} & t < 0 \\ U_0 & 0 \leq t \end{cases} \quad (\text{II-80})$$

On obtient le courant suivant:

$$\mathbf{I}(t) = \frac{c_0 \sigma U_0}{\epsilon_0} + U_0 C_0 [\delta(t) + f(t)] \quad (\text{II-81})$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation ci-dessus est la conduction directe.

Il représente les courants de fuite à travers le diélectrique. Évidemment ces courants sont toujours assez faibles. Le second terme, est le pic de courant dû au chargement capacitif.

La forme de sollicitation électrique la plus courante est évidemment la sollicitation sinusoïdale. Pour exprimer l'équation (II-79) dans le domaine des fréquences, il suffit de prendre une transformée de Fourier de chaque côté de l'équation. L'équation résultant s'en trouve simplifiée puisque la transformée d'une convolution correspond au produit des transformées. On obtient donc :

$$\mathbf{I}^*(\omega) = \frac{c_0 \sigma U^*(\omega)}{\epsilon_0} + j\omega C_0 U^*(\omega) + [1 + F^*(\omega)] \quad (\text{II-82})$$

Où $F^*(\omega)$ est la transformée de Fourier de $f(t)$ définie par

$$F^*(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (\text{II-83})$$

$I^*(\omega)$ et $U^*(\omega)$ sont les phaseurs courant et tension respectivement. La transformée de Fourier de la fonction de réponse correspond donc à la transformée de Fourier de la susceptibilité. On a donc :

$$F^*(\omega) = \chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) = \epsilon_r' - 1 - j\epsilon_r''(\omega) \quad (\text{II-84})$$

En combinant (II-82) et (II-84), on peut donc écrire :

$$\mathbf{I}^*(\omega) = \omega C_0 \left[\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \epsilon_r''(\omega) + j\epsilon_r'(\omega) \right] U^*(\omega) \quad (\text{II-85})$$

On voit clairement d'après l'équation (II-85) ci-dessus que le courant est déphasé par rapport à la tension. Pour un diélectrique parfait, $\sigma = \epsilon_r'' = 0$, le courant est évidemment en avance de 90° . Toutefois à cause des pertes diélectriques, représentées par le terme ϵ_r'' , et des courants de fuite reliés à la conductivité, l'angle du courant est légèrement inférieur à 90° . Cette situation est illustrée à la figure II-8 ci-dessous :

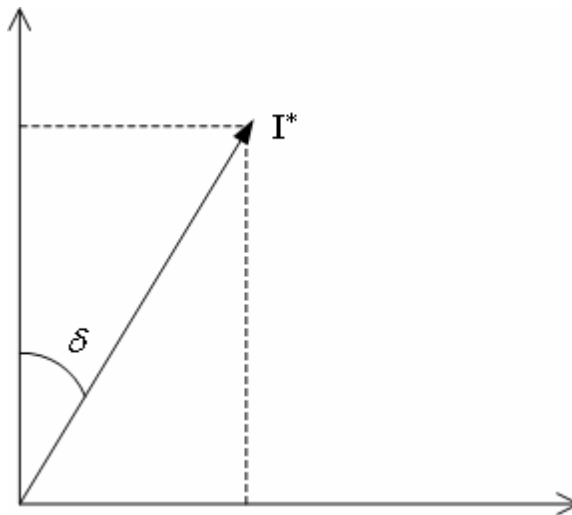


Figure II.8 : Courant et tension dans un diagramme de phase

Un paramètre très utilisé en ingénierie pour caractériser un système d'isolation est la tangente de l'angle de perte, $\text{tg } \delta$, ou encore le facteur de dissipation. Ce terme est égal au rapport de la partie réelle du courant sur la partie imaginaire donc :

$$\text{tag} \delta = \frac{\epsilon_r''(\omega) + \omega \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}{\epsilon_r'(\omega)} \quad (\text{II-86})$$

Les diélectriciens utilisent fréquemment le concept de capacité complexe pour décrire le comportement d'un diélectrique. On peut facilement voir, à partir de (II-85), que l'on peut écrire :

$$\mathbf{I}^*(\omega) = \mathbf{j} \omega \mathbf{C}^*(\omega) \mathbf{U}^*(\omega) \quad (\text{II-87})$$

où la capacité complexe est donnée par :

$$\mathbf{C}^*(\omega) = \mathbf{C}'(\omega) - \mathbf{j} \mathbf{C}''(\omega) = \mathbf{C}_0 \left[\epsilon_r'(\omega) - \mathbf{j} \left(\epsilon_r''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \right] \quad (\text{II-88})$$

Le facteur de dissipation, en terme de capacité, est alors tout simplement donné par:

$$\text{tag}\delta(\omega) = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (\text{II-89})$$

Il est à noter que l'on ne peut distinguer les pertes dues à conduction, $\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$, des pertes dues aux mécanismes de relaxation, ϵ_r'' , à partir d'une mesure fréquentielle. Par contre, cette distinction peut être faite à partir de mesures dans le domaine du temps, c'est-à-dire en mesurant les courants en fonction du temps après l'application d'un échelon de tension suivi d'un court-circuit. En effet, en utilisant la fonction suivante pour la tension appliquée :

$$U(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ U_0 & 0 \leq t \leq t_c \\ 0 & t > t_c \end{cases} \quad (\text{II-90})$$

Dans l'équation (II-79), on obtient

$$I(t) = \begin{cases} \frac{\sigma C_0}{\epsilon_0} U_0 + U_0 C_0 [\delta(t) + f(t)] & 0 < t < t_c \\ -U_0 C_0 [\delta(t-t_c) + f(t-t_c) - f(t)] & t > t_c \end{cases} \quad (\text{II-91})$$

où t_c est le temps de charge. Pour $t > t_c$, c'est-à-dire lors du court-circuit, l'équation

(II-91) exprime le courant de décharge. On peut noter que le courant de décharge est symétrique au courant de charge mais de signe opposé tel qu'il est illustré à la figure II-9. L'expression représentant le courant de décharge contient un terme, $f(t)$, représentant l'effet de mémoire (voir [6]). Pour un temps de charge très long, ce terme tend vers zéro.

En négligeant l'effet de mémoire on peut réécrire (II-91) de la façon suivante:

$$I(t) = \begin{cases} I_{\text{charge}} = I_{cd} + I_c(t) + I_a(t) & 0 < t < t_c \\ I_{\text{decharge}} = -I_c(t) - I_a(t) & t > t_c \end{cases} \quad (\text{II-92})$$

Où $I_a(t)$, $I_c(t)$ et I_{cd} sont respectivement le courant d'absorption (ou de polarisation), le courant capacitif et le courant de conduction directe. À partir de (II-92), on voit facilement que :

$$I(t) = I_{\text{charge}} + I_{\text{décharge}}$$

(II-93)

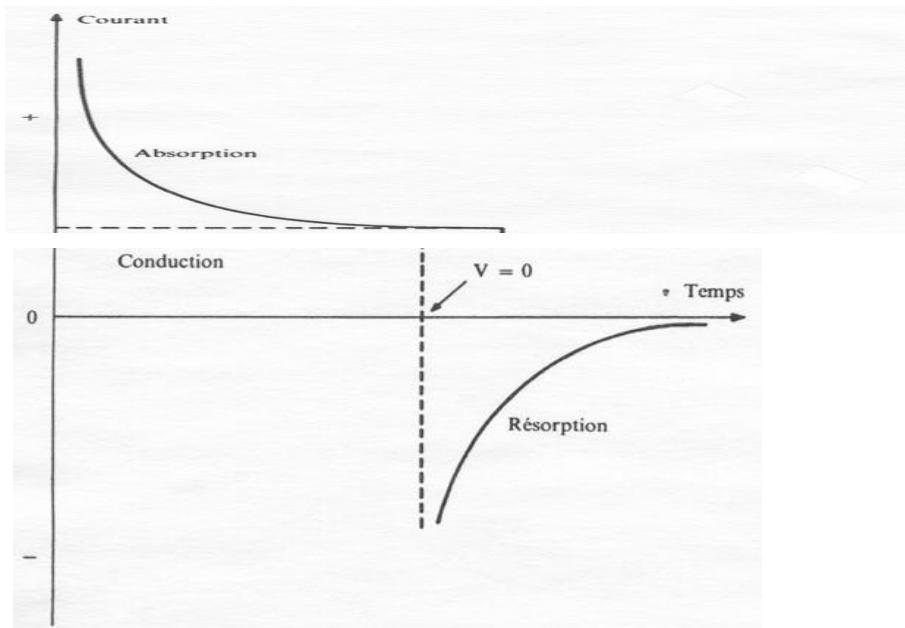


Figure II.9 : Courant de charge et de décharge suivant l'application d'un échelon de tension suivi d'un court-circuit sur un diélectrique [8]

Si on revient à la figure II. 1, il a été mentionné précédemment que les mécanismes de polarisation d'orientation ne se manifestent que sous une certaine fréquence. En effet ces mécanismes possèdent une constante de temps intrinsèque, appelé **temps de relaxation**.

Considérons l'application d'un échelon de tension. La polarisation, comme on l'a vu précédemment peut se décomposer en deux parties. Une partie qui réagit « Instantanément » à la sollicitation électrique ($\Delta t \approx 0$ à la figure II-10a) et une partie qui réagit avec un certain délai. Cette situation est illustrée à la figure II-10 a ci-dessous.

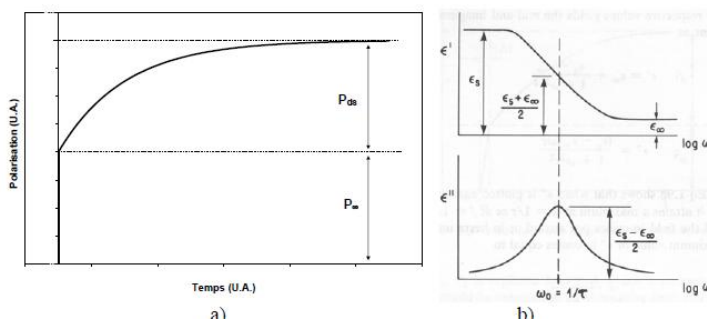


Figure II.10 : Mécanisme de relaxation de Debye : a) dans le domaine du temps; b) dans le domaine des fréquences (tiré de [7]).

Après l'application d'un échelon de champ électrique, si on considère que la polarisation dipolaire augmente proportionnellement à l'écart par rapport à la position d'équilibre, tel qu'illustré à la figure 10, on peut alors écrire :

$$\frac{dP_d(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [P_{ds} - P_d(t)] \quad (\text{II-94})$$

La solution de l'équation différentielle ci-dessus est:

$$P_d(t) = P_{ds} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad (\text{II-95})$$

où P_{ds} représente la polarisation dipolaire à l'équilibre. La polarisation totale en fonction du temps est la somme de la polarisation rapide, P_{∞} , et de la polarisation dipolaire, c'est-à-dire:

$$P(t) = P_d(t) + P_{\infty} \quad (\text{II-96})$$

En combinant l'équation ci-dessus avec l'équation (II-43), on obtient:

$$P(t) = [P_s - P_{\infty}] [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] + P_{\infty} = \epsilon_0 E_0 \int_0^t f(\tau) d\tau \quad (\text{II-97})$$

où P_s , la polarisation statique, est la polarisation totale à l'équilibre ($P_s = P_{ds} + P_{\infty}$). La solution de l'équation (II-97) est donnée par:

$$f(t) = \frac{(\chi_s - \chi_{\infty}) \exp(-\frac{t}{\tau})}{\tau} + \chi_{\infty} \delta(t) \quad (\text{II-98})$$

À partir des équations (II-83) et (II-98), on peut calculer la susceptibilité complexe liée au mécanisme de polarisation de la figure II-10. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \chi^*(\omega) &= \chi_{\infty} + \frac{(\chi_s - \chi_{\infty})}{1 + j\omega\tau} = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) \\ \chi'(\omega) &= \chi_{\infty} + \frac{(\chi_s - \chi_{\infty})}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \chi''(\omega) &= \frac{(\chi_s - \chi_{\infty})}{1 + \omega^2\tau^2} \tau\omega \end{aligned} \quad (\text{II-99})$$

Les équations ci-dessus sont les **équations de Debye**. Elles sont illustrées à la figure II-10b. Les mêmes équations peuvent être écrites pour la permittivité complexe avec les paramètres ϵ_{∞} et ϵ_s à la place de χ_{∞} et χ_s . La partie imaginaire de la permittivité (ou de la susceptibilité) est appelée pertes diélectriques. En effet, cette composante se traduit par un échauffement du diélectrique, c'est-à-dire des pertes de puissance sous forme de chaleur. On constate que ces pertes sont maximales à une fréquence correspondant au temps de relaxation. La puissance dissipée par unité de volume est donnée par:

$$\frac{Q}{V} = \frac{1}{\tau} \omega \epsilon_0 \epsilon'' E_0^2 \quad (\text{II-100})$$

Où $\frac{Q}{V}$ correspond à la puissance dissipée par unité de volume et E_0 est l'amplitude du champ électrique auquel est soumis le diélectrique. Il est important de mentionner que même si les équations de Debye sont d'une grande importance dans l'étude des diélectriques, la plupart des mécanismes de pertes diélectriques rencontrés dans les matériaux réels ne se comportent pas tel que stipulé par les équations (II-100). D'autres équations mathématiquement plus complexes peuvent être alors utilisées mais ces équations ne peuvent être justifiées théoriquement comme les équations (II-100). La présentation de ces équations dépasse le cadre du présent document et est disponible ailleurs [5].

La polarisation inter-faciale dont il a été fait mention précédemment a un comportement fréquentiel semblable à celui de la figure II-10b mais se manifeste habituellement à plus basse fréquence que la polarisation dipolaire. La figure II-11 illustre de façon schématique le comportement fréquentiel de la permittivité en fonction des différents mécanismes de polarisation présentés dans ce document.

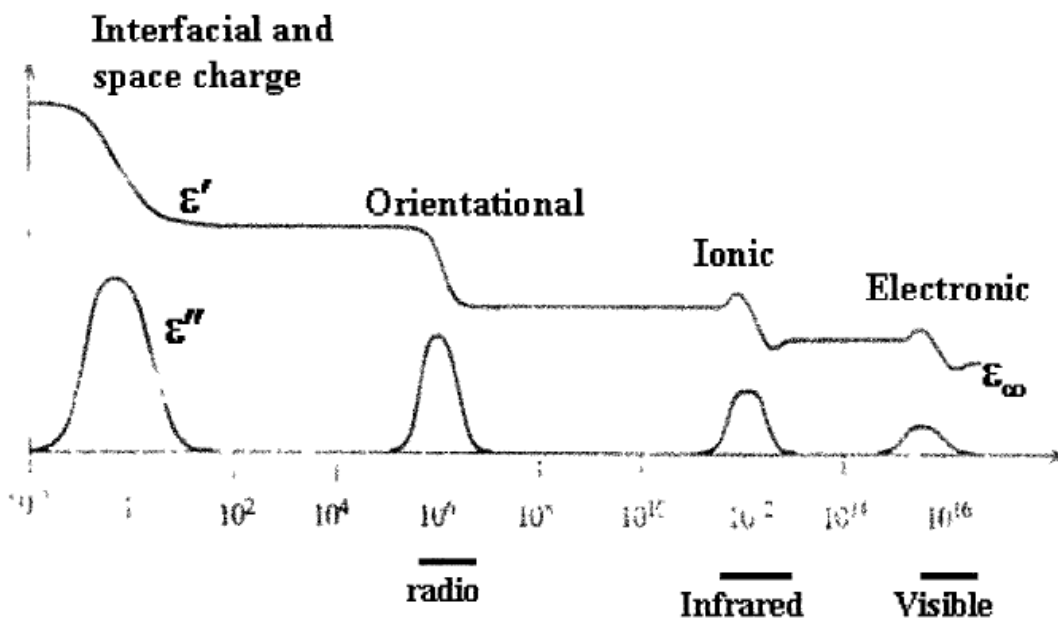


Figure II.11 : Mécanismes de polarisation (tiré de [5])

II.10.4. Circuit équivalent:

On peut représenter le comportement diélectrique d'un matériau par un circuit équivalent. Dans ce cas évidemment, la capacité complexe définie par (II-85) est reliée à l'impédance du circuit

par :

$$C^*(\omega) = \frac{1}{d\omega Z(\omega)} \quad (\text{II-101})$$

Si on considère par exemple le cas d'un condensateur idéal (pas de pertes diélectriques) possédant une certaine valeur de courant de fuite, on peut alors représenter le diélectrique par un condensateur C_p en parallèle avec une forte résistance R_p . Cet agencement est illustré à la figure II-12a. La capacité complexe est alors donnée par :

$$C^* = C_p - d \left(\frac{1}{\omega R_p} \right) \quad (\text{II-102})$$

Une mesure effectuée sur une huile minérale de transformateur est illustrée à la figure ci-dessous. On ne constate que le modèle simple du condensateur idéal en parallèle avec une résistance s'applique très bien pour ce matériau. En effet, l'huile minérale étant non polaire, elle ne présente pas de mécanisme de polarisation dans la plage de fréquence mesurée mais possède une conductivité non nulle (quoique faible).

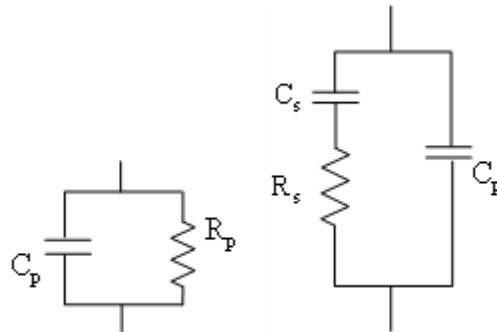


Figure II.12 : Circuits équivalents

Le circuit illustré à la figure 12b est équivalent aux équations de Debye (équations (II-99)). En effet, on peut facilement démontrer que pour ce circuit :

$$C^* = C_p + \frac{C_s}{1 + j\tau\omega} \quad (\text{II-103})$$

$$\tau = R_s C_s \quad (\text{II-104})$$

La branche composée d'une résistance en série avec un condensateur idéal représente donc un mécanisme de relaxation dont la constante de temps est le produit de la capacité et de la résistance.

II.10.5. Influence de la température sur les isolants :

Une élévation de température contribue à diminuer la durée de vie d'un isolant :

- Diminution de la résistance d'isolement (les isolant ont généralement un coefficient de température négatif);
- Diminution de la rigidité diélectrique;
- Oxydation;
- Ramollissement pouvant atteindre la fusion.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous s'explique les propriétés diélectriques en détaille (concepts de polarisation, les principaux mécanismes de polarisation, constante diélectrique, susceptibilité).

Nous avons présenté les variations de constante diélectrique avec la fréquence et nous avons explique le phénomène de relaxation qui décrit le matériau diélectrique et aussi la rigidité (rupture dans le matériau solide, gaz, liquide) et on donne une petite formation ou notion sur la spectroscopie d'impédance complexe.

Reference bibliographies:

[1]

[2] V.R. Palkar, S.K. Malik, Solid State Commun. 134 (2005) 783–787.

[3] Pr.wetter, Matériaux diélectriques, Institut le Bel, 9ème étage nord.

[4] A. Helgesen, “Analysis of Dielectric Response Measurement Methods and Dielectric Properties of Resin-Rich Insulation during Processing”, thèse doctorale, KTH, ISSN 1100-1593, 2000.

[5] G.G. Raju, Dielectric in electric fields, Marcel Dekker Inc, 2003.

[6] A.K. Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press, 1984.

[7] R. Bartnikas Ed, Engineering Dielectrics, Vol II-A, ASTM special technical publication 783, 1983.

[8] R. Fournier, Les isolants en électrotechnique: Concepts et théories, Tome 1, Éditions Eyrolles, 1990.

[9] K.R. Foster and H.P. Schwan. Dielectric properties of tissues. Handbook of biological effects of electromagnetic fields, pages 25–102, 1996.

[10] S. Grimnes and OG Martinsen. Bioimpedance & Bioelectricity basics. Academic press, 2000.

[11] ET McAdams and J. Jossinet. Tissue impedance: a historical overview. Physiological measurement, 16(3):1, 1995.

[12] E.C. Burdette. Electromagnetic and acoustic properties of tissues. Physical Aspects of Hyperthermia, 1981.

[13] JR Magné. and RM Magné-Marty. Biophysique, Physico-chimie / Physique. Edition Marketing, 1991.

[14] F. Kremer et A. Schönhals, Broadband dielectric spectroscopy. Springer Verlag, 2003.

[15] J. P. Runt et J. J. Fitzgerald, Dielectric spectroscopy of polymeric materials. American Chemical Society Washington, DC, 1997.

Chapitre III

III.1. Introduction:

Les liquides ioniques « LIS » comportent une très large classe de sels fondus qui sont attrayants pour de nombreuses applications pratiques en raison de leurs propriétés [1]. 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, y compris la conductivité, la viscosité, la masse volumique, l'acido-basicité, la solubilité de divers solutés et la miscibilité / immiscibilité avec une large gamme de solvants. Par conséquent, les liquides ioniques peuvent être recyclés, ce qui rend les processus de synthèse moins chers et potentiellement plus efficaces et plus respectueux de l'environnement. Des progrès considérables ont été réalisés avec « liquides ioniques » comme solvants dans les domaines de la catalyse monophasique et biphasique (homogènes et hétérogène) [2]. L'ILS étudiés ici fournissent des avantages pratiques réelles par rapport aux systèmes de sel fondu (haute température) en raison de leur insensibilité relative à l'air et à l'eau [3]. Une grande partie des progrès ont été réalisés au cours des cinq dernières années en vue d'identifier les facteurs qui font que ces sels ont des points de fusion bas et d'autres Propriétés utiles. « liquides ioniques » sont un sujet d'actualité intense au sein de la communauté de chimie physique. Les propriétés les plus importantes de liquides ioniques sont: la stabilité thermique, la faible pression de vapeur, la conductivité électrique, des structures à cristaux liquides, de l'électro-élasticité, une capacité thermique élevée et non inflammabilité. Ces propriétés permettent l'utilisation de liquides ioniques dans une large gamme d'applications (voir chapitre 1). Ils sont également des solvants appropriés pour la synthèse, la catalyse et la purification. Ils sont également utilisés dans les appareils et les procédés électrochimiques, tels que les batteries rechargeables au lithium et des condensateurs électrochimiques, etc. [4]. (Ces Batteries rechargeables aux Lithium sont un dispositif d'énergie omniprésent de nombreux types d'équipements électroniques, comme les téléphones cellulaires, les ordinateurs portables et les appareils photo numériques....etc. [5])

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et ils sont souvent considérés comme des solvants modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées. Notre stratégie de synthèse permet d'accéder à une large variété de composés en jouant sur le nombre et la nature de cations et d'anions des cœurs (imidazolium, pipéridinium), ainsi sur la longueur de la chaîne

alkyle portée par le cation, afin d'étudier l'influence de cette dernière sur les propriétés diélectriques.

Le choix des constituants des liquides ioniques est orienté vers des cations imidazolium et pipéridinium avec différents anions: le tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-) et le trifluorométhanesulfonyl imidure ($\text{NTf}_2^- : (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). Le choix des anions fluorés repose sur plusieurs critères :

- ◆ La forte délocalisation de la charge négative affaiblit la liaison hydrogène entre le cation et l'anion et une meilleure délocalisation de la charge.
- ◆ La faible basicité des anions fluorés contribue à augmenter la stabilité thermique des liquides ioniques.

III.2. La différence entre liquide ionique à base de Pipéridinium et liquide ionique à base d'Imidazolium :

Une différence majeure entre le sel imidazolium et celui de pipéridinium, c'est que la charge positive est délocalisée sur le cycle aromatique dans le sel imidazolium, tandis que la charge positive est localisée sur l'atome d'azote de sels pipéridinium. Plusieurs littératures sont disponibles sur l'étude de liquides ioniques à base imidazolium, (où des études de cristallographie aux rayons X [6], la théorie, la viscosité, y compris les études spectroscopiques IR et Raman [7]). Par contre très peu sur le sel pipéridinium. la N-alkyl-N-methylpiperidinium (PIP_{1n} ; où 1 désigne CH_3 et n = nombre de carbone dans un autre groupe alkyle de substitution) sont très prometteurs dans le domaine des applications électrochimiques en raison de leur grande stabilité thermique et électrochimiques, liquides ioniques PIP_{1n} trouvé pour être potentiellement utile pour les applications électrochimiques en raison de leur non-miscibilité de l'eau, haute conductivité, stabilité thermique et large fenêtres électrochimique. Des études ont montré que les sels de 1-3 dialkylimidazolium très fluides et conducteurs ne peuvent être utilisés comme électrolyte pour batteries Li 4V-classe, en raison du potentiel cathodique très positif des cations de 1-3-dialkylimidazolium [8]. D'autre part, il a été révélé que liquides ioniques à base de cations d'ammonium quaternaire électro- chimiquement stable et faible, l'anion de coordination NTf_2^- offrir des propriétés prometteuses. Ces propriétés prometteuses comprennent principalement larges fenêtres électrochimique en raison de faible cathodique potentiel des cations AQ saturées et le potentiel anodique haut de la NTf_2^- , les faibles viscosités en raison de la grande flexibilité et une bonne répartition de la charge de la NTf_2^- , libre anion NTf_2^- lui-même a plusieurs caractéristiques intéressantes [9]. Le négatif charge peut être prévu

pour délocalisée sur cinq atomes (quatre oxygène et l'azote), impliquant un pouvoir de coordination faible. Ceci est d'une importance vitale dans les applications où la formation de paires d'ions réduirait le nombre de porteurs de charge et donc la conductivité ionique. La possibilité de rotations autour des deux liaisons centrales SN fournira une flexibilité mécanique qui entraîne un effet de plastification de l'électrolyte polymère, ce qui rend le système plus conductrice à cause de la grande mobilité interne des espèces dissoutes. Tous les deux Ces effets ont été observés pour les électrolytes polymères à base de PEO/LiNTf₂ et Sels PEO / alcaline [10]. Comme par exemple, PIP_{1n}NTf₂ ont été récemment proposées pour haute tension super condensateurs et des batteries au lithium. Particulièrement PIP₁₃NTf₂ a été jugée utile pour l'utilisation dans la Li-batteries avec une capacité de décharge supérieure réversible de 340-350 mA-h / g avec seulement une petite perte de capacité irréversible par cycle. En dépit de cette un énorme intérêt, les chercheurs font étudiés les propriétés, la structure moléculaire et le calcul théorique de PIP_{1n} (liquides ioniques à base de cations pipéridinium n'ont pas été étudiés en détail jusqu'ici). Comme les propriétés d'un matériau dépend de la structure des molécules dans différentes phases, il est important de comprendre les caractéristiques structurelles de liquides ioniques en profondeur. En général, les liquides sont plus au moins connus que les gaz et des cristaux. Alors que la structure de la phase gazeuse peut être déterminée avec précision par diffraction d'électrons ou haute résolution en rotation spectroscopie résolue, la structure solide / cristal peut être déterminée par rayons X ou par diffraction des neutrons. D'autre part, la diffraction et les techniques spectroscopiques à une applicabilité limitée pour élucider la structure des liquides. Les informations structurelles plus au moins disponible pour les liquides. Le calcul DFT nous aide aussi à comprendre l'interaction présenter entre les cations et les anions dans la molécule, ainsi que le type de liaison présente dans la molécule, moment magnétique, moment dipolaire et de nombreuses autres propriétés physiques ainsi que la longueur d'onde de diverse transition électronique de liquides ioniques peuvent être également calculé par Calcul DFT. Dans ce chapitre, nous avons abordé les questions très spécifiques suivantes liées à classe importante de liquides ioniques à base de pipéridinium [11].

Procédure synthétique pour différentes « liquides ioniques » à base de pipéridinium a été décrits et il a été constaté qu'avec la variation de l'anion, cation étant le même état physique des changements drastique de liquides ionique [12]. Propriétés thermo physiques de « liquides ioniques » à base des cations imidazolium et pipéridinium à anion similaire a été comparé brièvement. Point de fusion, la viscosité avec une variation de la chaîne alkyle, ainsi que variation de plusieurs anions ont été rapportés pour les deux types de cations. En outre, nous

rotovapeur. Un produit solide de couleur blanc a été maintenu sous vide poussé à 50 ° C pendant 3 h. (Rendement = 90%). Point fusion (MP) jugée 241 ° C. Le produit a été confirmée par RMN 1H (δ , ppm, 1,01 (t, 3H), 1,47 (q, 2H), 1,72 (8H), 3,63 (s, 3H), 3,66 (4H) et à 3,81 (2H); IR: 569, 673, 904, 940, 1030, 1227, 1369, 1464, 2874 et 2959 cm⁻¹).

III.3.1.2. Synthèse de l'iodure du N-alkyl-N-methylpiperidinium (PIP_{1n}I) :

Un mode opératoire général de synthèse pour synthétiser PIP_{1n}I (où n = 1, 3, 4, 6, 8) est représenté sur **la figure III.2**; ici aussi au lieu d'utiliser une température élevée RT est préférable avec plus de temps d'agitation à exclure les grandes possibilités d'inclusion des impuretés dans des liquides ioniques. 10 ml d'acétate d'éthyle a été prise en flacon de 100 ml. Pour cela 2 mL (16 mmol) de N-méthyle pipéridine en agitant puis X mL (X mmol) de iodoalcane a ajouté lentement en continu agitation à 25 ° C. On agite pendant 24-48 h à température ambiante sous atmosphère d'azote (à l'exception pour PIP₁₁I, où l'agitation a été faite pendant 4 h seulement). La solution a été lavée avec 150 mL acétate d'éthyle distillé sec et solvant restant a été évaporé sur un rotovapeur. Blanc produit solide a été maintenu sous vide poussé pendant 3 h. Rendement pour PIP₁₁I = 100% et pour le repos de sel, on constate à 70%. Point de fusion (mp) jugée 181 ° C, 198 ° C, 124 ° C et 131 ° C pour PIP₁₃I, PIP₁₄I, PIP₁₆I et PIP₁₈I respectivement. Les produits ont été confirmées par RMN 1H, 13C RMN et IR.

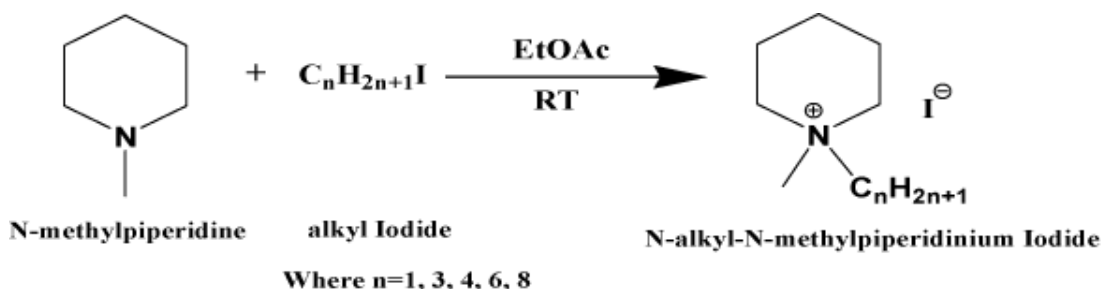


Figure III.2 : Schéma de synthèse de PIP_{1n}I

III.3.1.3. Synthèse du bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de N-butyl-N-methylpiperidinium (PIP₁₄NTf₂) :

PIP₁₄NTf₂ a été fait suivant la procédure similaire à celle décrite dans littérature [40]. Préparation de PIP₁₄NTf₂ est illustrée à **la figure II.3**.

4,6 g (19,5 mmol) de PIP₁₄Br a été prise dans un flacon et on y ajoute 10 ml de triple distillation (TD) d'eau. 6,1 g (21,4 mmol) LiNTf₂ dissous dans 10 mL eau TD ajouté. L'agitation a été effectuée pendant 4 h. 150 ml de dichlorométhane (DCM) solvant était utilisée

pour le lavage suivi par l'eau distillée froide. DCM est évaporé sur rotovapeur et après qu'il a été maintenu sous vide poussé pendant 2 heures à 60 ° C. Liquide de couleur jaune clair a été obtenue avec un rendement de 88%. Ce liquide de couleur jaune clair a également été dissous dans 10 ml de pur préalablement distillée acétonitrile (ACN). L'agitation a été faite pendant 4 h à une température ambiante suivie d'une filtration à travers une colonne garnie de charbon de bois frais et activé alumine. La solution résultante a été évaporée sur rotovapeur à pression réduite. Complètement été obtenu un liquide non coloré. Le produit a été confirmée par RMN ¹H (δ, ppm, 1,01 (T, 3H), 1,44 (q, 2H), 1,74 (8H), 3,42 (s, 3H), 3,56 (4H) et 3,85 (2H) et IR: 570, 619, 1054, 1139, 1197, 1348, 1474, 2881 et 2966 cm⁻¹.

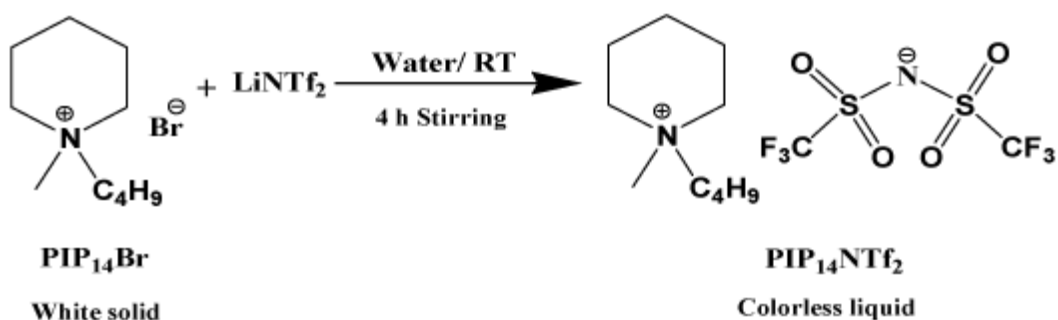


Figure III.3: Schéma de synthèse de PIP₁₄NTf₂

III.3.2.Synthèse liquides ioniques types bi (N-alkyls pipéridinium) [15] :

La synthèse de bis (N-alkyls pipéridinium) se fait à partir de N-alkyles pipéridines en présence de dérivés halogénés afin de fonctionnaliser le noyau pipéridine. Ces synthèses présentent l'avantage d'être rapides, d'avoir de bons rendements.

Les sels de pipéridinium sont essentiellement synthétisés par la réaction bis alkylation des N-alkyles pipéridines en présence de dérivés halogénés. Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcane disponible commercialement et peu onéreuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. D'une façon générale La première est une réaction d'alkylation afin d'obtenir le cation souhaité, et la seconde, une réaction d'échange d'anions. Dans la plupart des cas, il est possible d'obtenir commercialement, et à faible coût, le cation souhaité sous forme d'halogénure. De ce fait, la synthèse des liquides ioniques se résume à la réaction d'échange d'anions.

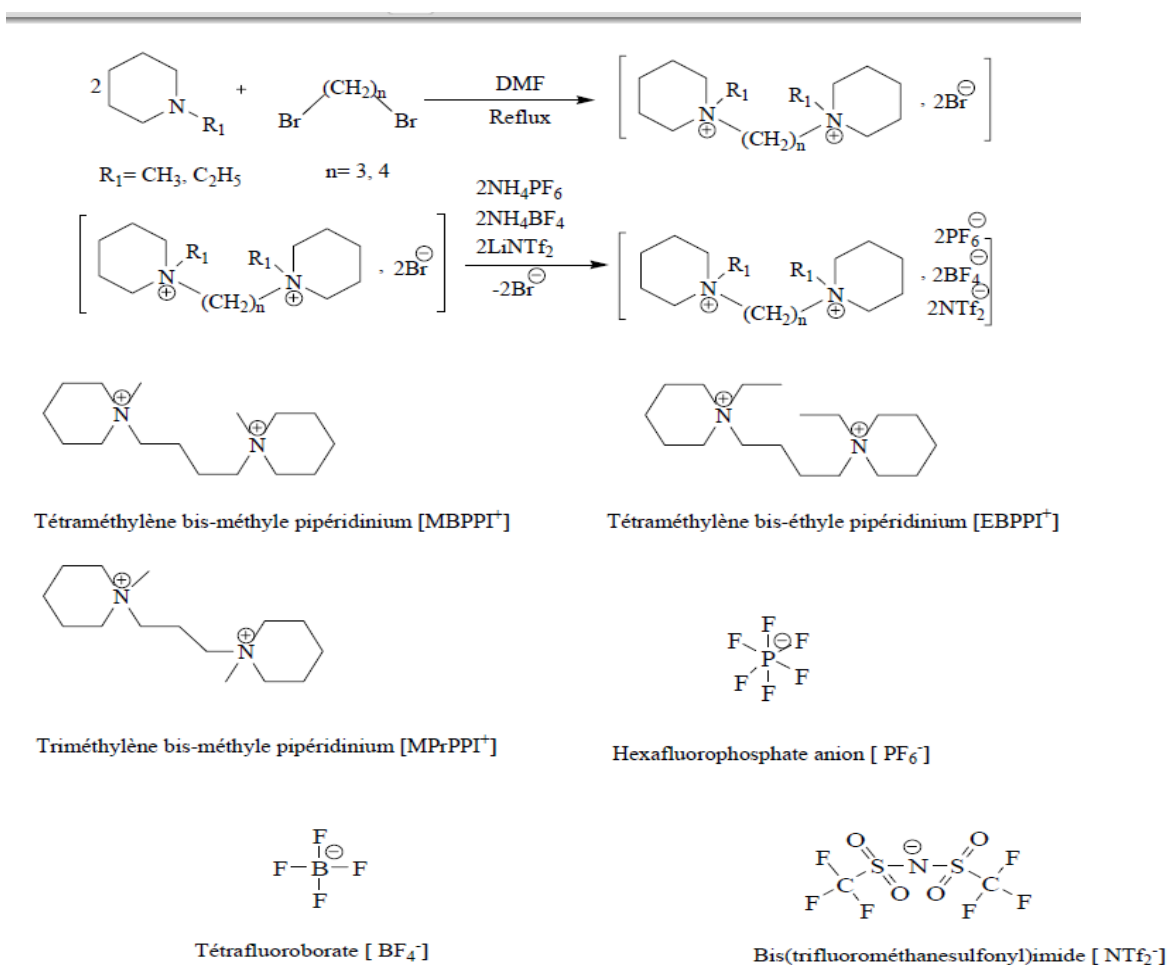


Figure III.4 : Synthèse des liquides ioniques.

III.3.3. Synthèses des liquides ioniques halogénure méthylène bis (alkyl pipéridinium) [14] :

Leur synthèse se fait en deux étapes à partir des N-méthyl et N-éthyl pipéridine selon les méthodes décrites dans la littérature. La première étape consiste à synthétiser halogénure méthylène bis (alkyl pipéridinium), à partir de N-méthyl pipéridine et 1.n- dibromobutane, en présence de DMF. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation magnétique pendant quatre à sept heures selon la réaction, et en maintenant la température à 75 °C.

Le mélange réactionnel passe du jaune au vert. Après retour à 20°C, la séparation de deux phases est effectuée sur un Büchner. Le solvant est évaporé sous vide par rotavapor-rotatif (température du bain d'eau 700C).

Tous les liquides ioniques types bis (N-alkyls pipéridinium) ont été obtenus avec de bons rendements. Ils se présentent sous forme de solides de couleur jaune à blanche.

III.4. Quelques propriétés physique et chimique de ILS à base de pipéridinium :

La recherche primaire sur les propriétés de liquide ionique pures a mis l'accent sur la compréhension et le développement de la relation entre les structures de cations et d'anions et les propriétés physique.

Pour optimiser l'utilisation des liquides ioniques et concevoir des propriétés physique et chimiques de liquides ioniques est essentiellement importante. Les propriétés physiques telles que **le point de fusion** doit être connue avant de l'utiliser soit comme solvant vert pour des réactions chimique ou pour d'utilisation de nouveaux matériaux pour des applications variées [16].

Le point de fusion T_m d'un composé moléculaire organique est déterminé par la force de son réseau cristallin qui est à son tour contrôlée par trois facteurs principaux : la symétrie moléculaire, les force intermoléculaire et les degrés de liberté de la molécule. Pour les liquide ioniques, les point de fusion est l'un des plus importants propriétés physique et ont été étudiées avec intérêt (les liquides ionique basés sur grand asymétrique cations avec une charge délocalisée ont souvent des point de fusion bas, par contre les ions symétrique avec une charge localise d' où un point de fusion élevé). Le (tableau III.1) présente le point de fusion de quelque liquide ionique à base de pipéridinium et imidazolium. Les données de (tableau III.1) montre que la plupart des liquides ioniques à base de cation imidazolium trouvé dans liquide à température ambiante ou ayant un point de fusion bas. Par comparaison à cela, ILS à base de cation pipéridinium ont un comportement de fusion très élevée. Les points de fusion rapportés montre ici clairement que pour un autre cation, anion étant même, liquides ioniques base pipéridinium trouvé pour avoir assez plus élevés que ceux de liquides ioniques à base imidazolium. Comme par exemple, le point de fusion de bmimBr (79 ° C), hmimBr (-54.9 ° C) sont très faibles par rapport à son PIP₁₄Br correspondant (241 ° C) et PIP₁₆Br (201 ° C) sels. De même pour bmimI (-72 ° C) et hmimI (-72 ° C), comparativement à PIP₁₄I (198 ° C) et PIP₁₆I (124 ° C) ont assez grande différence entre la valeur du point de fusion. Par rapport à bmimBF₄ (-81 ° C), PIP₁₄BF₄ (146 ° C) sel correspondant ont une énorme différence de point de fusion. Cette différence significative dans le comportement de point de fusion est prévue en raison de l'interaction moléculaire présenter entre cations et d'anions. Point de fusion de PIP₁₄NTf₂ ainsi

que bmimNTf₂ rapporté de -25 ° C [30-32]. Il est Une étude comparative liquides ioniques à base de pipéridinium et imidazolium: thermique, spectroscopique et l'étude théorique intéressant de noter que l'anion est plus grand d'avoir plusieurs site et jeu un rôle très important (comme NTf₂), la différence de fusion entre liquides ioniques à base des cations pipéridinium et imidazolium s'estompe loin.

LIS imidazolium	Meting point (t _m ° c)	Viscosity (η)/cP	LIS Pipéridinium	Meting point (t _m ° c)	Viscosity (η)/cP
bmimBr	79	Solid	PIP ₁₄ Br	241	Solid
hmimBr	-54.9	3986	PIP ₁₆ Br	201	Solid
pmimI	-56	35	PIP ₁₃ I	181	Solid
bmimI	-72	1110	PIP ₁₄ I	198	Solid
hmimI	-72	771	PIP ₁₆ I	124	Solid
bmimBF ₄	-81	219	PIP ₁₄ BF ₄	146	Solid
bmimPF ₆	4	450	PIP ₁₄ PF ₆	-	Solid
hmimPF ₆	-61	585	PIP ₁₆ PF ₆	188.7	Solid
emimNTf ₂	4	28	PIP ₁₂ NTf ₂	84.3	Solid
bmimNTf ₂	-25	69	PIP ₁₄ NTf ₂	-25	182

Tableau III.1 : Point de fusion de certains LIS à base de cations imidazolium populaire et pipéridinium.

Parmi les propriétés physiques essentielles **la viscosité** est un paramètre très important dans l'étude électrochimique en raison à son effet important sur la vitesse de transport de masse à l'intérieur de la solution. Le type de l'anion et le cation qui composent le liquide ionique a un effet considérable sur la viscosité de liquide ionique. La viscosité de plusieurs liquides ioniques à base de cation imidazolium est présentés dans le tableau III.1, mais liquides ioniques à base de pipéridinium (la quasi-totalité d'entre eux, sauf PIP₁₄NTf₂) sont leurs données de viscosité solide à température ambiante et donc ne sont pas disponibles.

La conductivité ionique de liquide ionique est une autre propriété la plus importante, en vue de son application en tant que électrolyte pour dispositifs électrochimiques. Il est prévu que les liquides ioniques possèdent une grande conductivité, car elles sont composées exclusivement par des ions. Toutefois, en plus du nombre de charge transporteurs, leur mobilité doit également être prise en compte.

La conductivité ionique dépend fortement de la taille de cation ; une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité, probablement due à une mobilité plus faible pour les cations les plus gros: imidazolium > sulfonium > ammonium > pyridinium. La conductivité diminue, selon l'anion, dans l'ordre : $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$ à une température de 25°C et de l'ordre $\text{NTf}_2^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^-$.

Les propriétés de **la solubilité** d'un liquide ionique dépendent du choix de l'anion et cations ; généralement ne sont pas solubles dans l'eau, mais les liquides ioniques à base de pipéridinium sont des sels solides à température ambiante [15]. Ce liquide est généralement soluble dans l'eau. Ce comportement est lié à la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante dans la série : $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{NTf}_2^-$. Comme ces liquides ioniques sont solubles avec les solvants organiques.

Parmi les paramètres qui conditionnent l'utilisation de liquide ionique est **les impuretés** (les sels organiques de départ ; les composés volatils, l'eau ; les cations alcalins et les ions halogénures.). La présence de ces impuretés a des effets dramatiques sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques [15].

Les propriétés des liquides ioniques telles que très large domaine d'activité électrochimique, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie tels que cellule photovoltaïque, batterie.....

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons parlé de la synthèse de liquides ioniques à base de cation pipéridinium et en avons tiré quelques propriétés physiques.

On trouve le point de fusion de liquides ioniques à base de pipéridinium est plus élevé que les liquides ioniques à base de imidazolium (l'anion étant identiques). Cela a été expliqué par le calcul DFT qui a clairement indiqué le nombre de liaisons hydrogène présent dans les liquides ioniques à base de pipéridinium plus élevé que les liquides ioniques à base de imidazolium. Considérant que, dans bmimBr ou bmimI, aucune liaison hydrogène n'a été observée entre les anions et la chaîne alkyle, tandis que deux liaisons hydrogène avec la chaîne alkyle avec une liaison H avec de l'hydrogène du noyau pipéridine a été observée. D'où cette augmentation du nombre de liaisons hydrogène présente dans PIP₁₄Br et PIP₁₄I conduit à son point de fusion plus élevé que ses analogues correspondants liquides ioniques, bmimBr ou bmimI respectivement. La viscosité des liquides ioniques est également contrôlée par le nombre

d'hydrogène liaison entre les cations et d'anions, ainsi que les interactions vander Waals présente en elle. Bien que la viscosité de $\text{PIP}_{14}\text{NTf}_2$ soit supérieure à celle de bmimNTf_2 .

La connaissance des propriétés physique-chimie des liquides ioniques est importante pour évaluer et sélectionner les liquides ioniques pour chaque application aussi bien que la conception de processus. Ils sont récemment devenus très populaire en tant que dissolvants potentiels pour des applications industrielles dans différentes disciplines de la science et d'environnement.

Reference bibliographie

- [1] Wishart J F. (2009). Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.*, 2,956-961.
- [2] Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). Ionic Liquids- New solutions for transition metal catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3772-3789.
- [3] Wilkes J S. (2002). A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents *Green Chem.*, 4, 73-80.
- [4] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, Visser A E, Rogers R D.(1998). Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chem. Commun*, 1765-1766.
- [5] Holbrey J D, Seddon K R. (1999). The phase behaviour of alkyl-3-methylimidazolium; ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2133-2139., 1.
- [6] Triolo, A., Russina, O., Bleif, H. J., & Cola, E. D. (2007). Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, , 111, 4641-4644.
- [7] Talaty, E. R., Raja, S., Storhaug, V. J., Dolle, A., & Carper, W. R. (2004). Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C2-4MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108, 13177-13184.
- [8] Nakagawa, N., Izuchi, S., Kuwana, K., Nukuda, T., & Aihara, Y. (2003). Liquid and Polymer Gel Electrolytes for Lithium Batteries Composed of Room-Temperature Molten Salt Doped by Lithium Salt *J. Electrochem. Soc.*, 150, AA700; 695.
- [9] Fuller, J., Breda, A. C., & Carlin, R. T. (1997). Ionic liquid-polymer gel electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 144, L667.
- [10] Lee, J. M., Ruckes, S., & Prausnitz, J. M. (2008). Solvent polarities and Kamletâ Taft parameters for ionic liquids containing a pyridinium cation, *J. Phys. Chem. B*, 112-1473.
- [11] Yuan, L. X., Feng, J. K., Ai, X. P., Cao, Y. L., Chen, S. L., & Yang, H. X. (2006). Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte, *Electrochem. Commun.*, 8, 610-614.
- [12] Ozawa, R., Hayashi, S., Saha, S., Kobayashi, A., & Hamaguchi, H. (2003). Rotational Isomerism and Structure of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation in the Ionic Liquid State. *Chem. Lett.*, 32, 948-949.
- [13] Reiter, J., & Nadherná, M. (2012). N-Allyl-N-methylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-A film forming ionic liquid for graphite anode of Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 71, 22-26.

[14] M. Haddad Boumediene 2011 Nouveaux liquides ioniques Bis-Pipéridinium, Synthèse, Etude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique

[15] Anthony, J. L., Brennecke, J. F., Holbrey, J. D., Maginn, E. J., Mantz, R. A., Rogers, R.D., Trulove, P. C., Visser, A. E., & Welton, T. (2003). Physicochemical properties of ionic liquids. In Wassercheid P & Welton T (Eds) Ionic Liquids in Synthesis, Wiley WCH, Weinheim: 41-126.

[16] The ILs of propyl-substituted pyrrolidiniums and piperidiniums with TFSI anions have been reported; (a) MacFarlane, D. R.;

[17] HADDAD.B. Nouveaux liquides ionique Bis- Pipéridinium, Synthèse, étude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique .2011

Partie Expérimentale

IV.I. Introduction:

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de liquides ioniques. Nous présenterons une analyse des propriétés diélectriques des liquides ioniques synthétisés. Nous étudierons l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence et nous discuterons les changements observés dans le comportement diélectrique à basse fréquence et les mécanismes de polarisation.

Pratiquement chaque liquide ou solide peut faire passer le courant quand une tension lui est appliquée, quand la tension est constante, le rapport de cette dernière au courant (V/I) est connu comme résistance électrique du matériau, mais si cette tension appliquée est variable le rapport (V/I) est connu comme étant l'impédance du matériau.

Dans beaucoup de matériaux, particulièrement ceux qui ne sont pas généralement considérés comme de bons conducteurs d'électricité, l'impédance varie avec la variation de la fréquence de la tension appliquée, ceci peut être dû à la structure physique du matériau ou à des processus chimiques ou à une combinaison des deux. Ainsi, si une mesure d'impédance sur une gamme appropriée de fréquence est faite, il est possible de relier les résultats aux propriétés physiques et chimiques du matériau.

La caractérisation des matériaux par cette méthode est devenue un outil puissant d'analyse vu qu'elle n'est pas destructive et qu'elle peut être aisément répétée puisqu'elle est basée sur une mesure électrique simple, et qui consiste à mesurer l'intensité et la phase du courant qui traverse un échantillon lorsque il est attaqué par une différence de potentiel, puis mesurer l'impédance de l'échantillon et le déphasage (courant/potentiel), et cela pour différentes fréquences d'où le nom de spectroscopie d'impédance.

Le principe d'analyse est basé sur la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique linéaire composé de : résistance/condensateur/inductance interconnectées entre elles, et qui traduisent le caractère résistif/capacitif/inductif du matériau.

Cette modélisation par des circuits linéaires a pour but de simplifier l'interprétation des processus physico-chimiques des matériaux étudiés tel que l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques et diélectriques des solides ou liquides, et par conséquent sur la diffusion des porteurs de charge dans l'échantillon, ce qui peut être un outil d'analyse des processus qui régissent dans différents domaines de recherche tel que l'électrochimie : Comportement anodique des métaux, le revêtement des métaux et leur corrosion, le transport de charges dans les batteries, diffusion et convection caractérisation des diélectriques et des

composés, et dernièrement l'apparition de l'imagerie médicale basée sur la spectroscopie d'impédance[1].

Dans le plan complexe ou la partie imaginaire de l'impédance(ImZ) est tracée en fonction de la partie réelle (ReZ), d'où l'on peut tirer les valeurs des composants électriques, la relaxation du système, la conductivité, la constante diélectrique...

L'application de la spectroscopie d'impédance sur les diélectriques, a pour but de caractériser ces matériaux et de tirer leurs propriétés diélectriques telle que la constante diélectrique, la relaxation, la conductivité électrique et sa variation en fonction de la fréquence, le facteur de perte, et l'influence de la microstructure sur ces paramètres physiques, ça peut être aussi un outil de contrôle de qualité comme par exemple la mesure du taux d'humidité dans les diélectriques tel que le bois, et les matériaux d'isolation dans les installations électriques[2].

Le but de ce travail est de caractériser un diélectrique qui est un liquides ioniques à base du cation pipéridinium ou imidazolium synthétisé par M. HADDAD du L.S.C Université IBN KHALDOUN Tiaret par cette technique, et de modéliser sa réponse en fréquence par un circuit électrique linéaire constitué d'une résistance et d'un condensateur en parallèle, et de tirer ensuite ces paramètres physiques tel que la constante diélectrique, la fréquence de relaxation, la conductivité à la fréquence de relaxation.

IV.2. Mise en place des échantillons :

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des échantillons liquide ionique à base d'imidazolium ($MMIM^+$, NTF_2^-) et liquide ionique à base de pipéridinium ($MPrPI^+$, Br^-). à l'aide d'un impédance mètre de type GWINSTEK, LCR-821.

L'échantillon (liquide ionique à base de cation imidazolium) a un aspect liquide ; il doit être mis entre les armatures d'un condensateur plan dont on doit déterminer l'épaisseur à vide.

Le liquide est ensuite rempli dans l'espace entre les électrodes et va constituer le diélectrique. L'épaisseur du condensateur mesurée est 0.03mm environ. L'échantillon constitue alors le diélectrique d'un condensateur plan.

Le même principe est appliqué pour le liquide ionique à base de pipéridinium (l'échantillon sous forme de gel) ; dans ce cas l'épaisseur vaut 0.05mm environ.

IV.3. Cellule de mesure et appareillage :

Les échantillons sont placés dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques. L'ensemble est placé dans une enceinte qui permet d'effectuer les manipulations sous vide ou sous atmosphère contrôlée.



Figure IV.1 : Impédance mètre GWINSTEK,LCR-821

On fait varier la température de 300 à 393 K; la programmation en température est assurée par un régulateur.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- gamme de fréquence: 12 Hz à $2 \cdot 10^5$ Hz
- vitesse de rampe : 2 K/min
- température : 300K-393K (le pas de mesure égale 10 K)

Toutes ces mesures ont été effectuées au Laboratoire synthèse et catalyse de l'U.I.KT.

IV.4. Mesures diélectriques :

1- Principe :

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif \vec{E} de fréquence variable. L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur le temps de relaxation de leurs orientations. Dans ce but, l'échantillon à étudier est utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques telles que la capacité, le facteur de dissipation et la conduction. L'étude des liquides ioniques par spectroscopie diélectrique est un moyen puissant qui permet d'avoir accès à des informations liées à la dynamique moléculaire. Ainsi qu'aux phénomènes qui ont lieu au niveau des interfaces liquides ioniques/électrodes. L'analyse à basse fréquence permet également d'analyser la conductivité de ces matériaux.

Ces mesures ont été réalisées dans une large gamme de fréquences (0.012KHz à 200 KHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction de la fréquence du champ

électrique ainsi qu'en fonction de la température. On peut atteindre par ces mesures, la valeur de ϵ'_r (permittivité relative réelle), de ϵ''_r (permittivité relative imaginaire) et de $\tan \delta$ (facteur de dissipation).

IV.5.Résultats et discussions:

Dans ce travail nous présentons les résultats expérimentaux sur la dépendance des propriétés diélectriques en fonction de la température ; ces propriétés étudiées à travers des grandeurs mesurées (conductivité, constante diélectrique ou permittivité, angle de pertes diélectrique et temps de relaxation diélectrique) le principe de base consiste à comparer la réponse électrique de l'échantillon et celle d'un circuit équivalent généralement formé d'éléments passifs. Nous avons effectué des mesure à l'aide de spectroscopie diélectrique sur un liquide ionique à base d'imidazolium ($\text{MMIM}^+, \text{NTF}_2^-$) et liquide ionique à base de pipéridinium ($\text{MPrPI}^+, \text{Br}^-$)

Les figures suivantes illustrent les variations en fonction de température et en fréquence des permittivités relatives réelle, (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) pour chaque liquide ionique étudié.

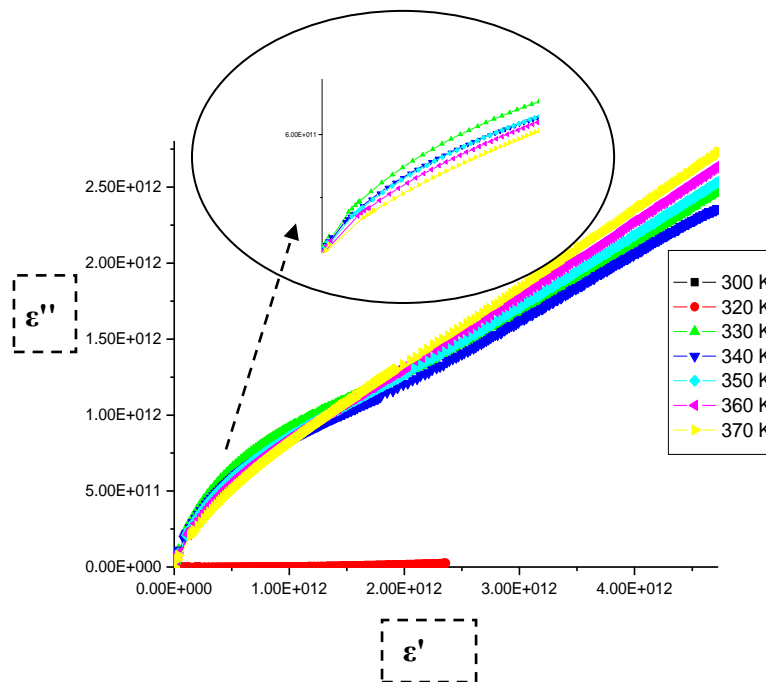


Figure IV.2 : variation de la partie imaginaire de la permittivité ϵ'' en fonction de la partie réelle à différentes températures (pour $\text{MMIM}^+, \text{NTF}_2^-$).

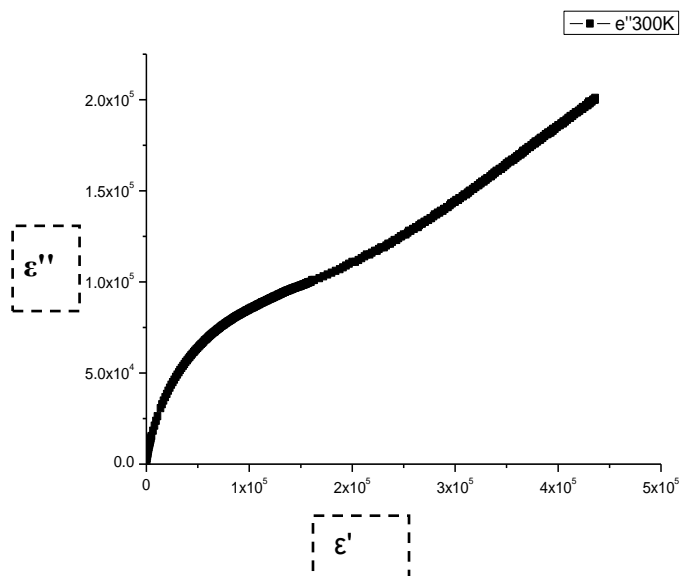


Figure IV.3 : variation de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') en fonction de la partie réelle à T= 330K (pour MMIM⁺, NTF₂⁻).

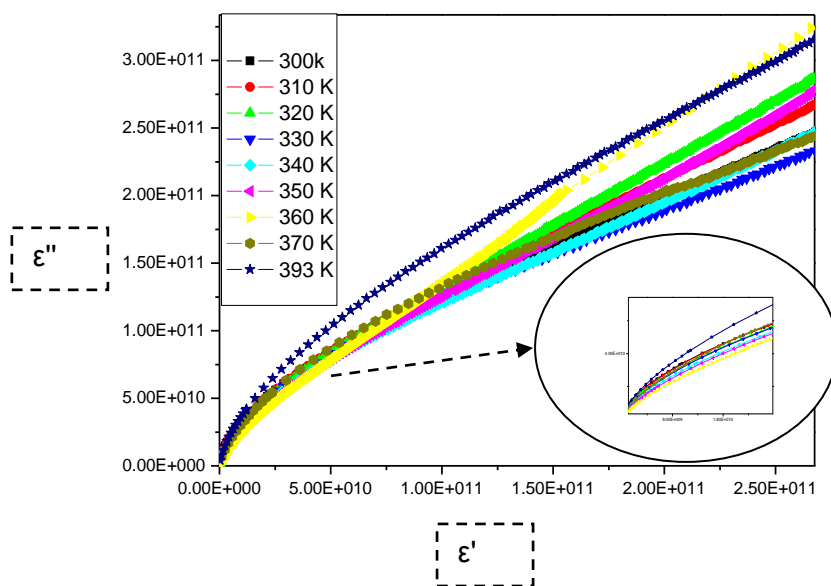


Figure IV.4 : variation de la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') en fonction de la partie réelle pour différentes températures (pour MPrPI⁺, Br⁻).

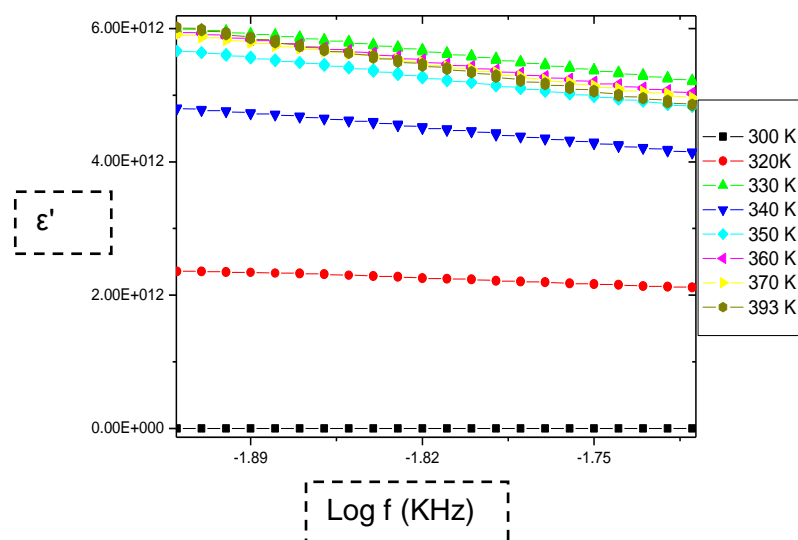


Figure IV.5: variation de la partie réelle de permittivité ϵ' en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures (pour MMIM^+ , NTF_2^-).

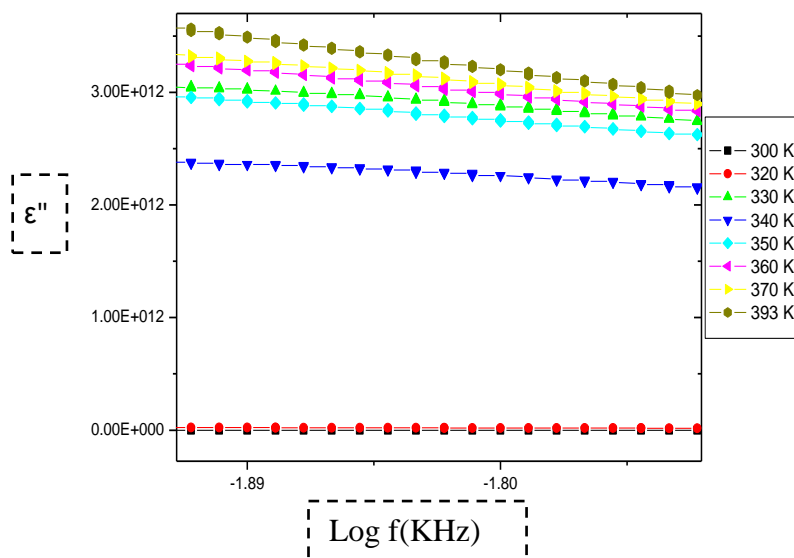


Figure IV.6: variation de la partie imaginaire de permittivité ϵ'' en fonction de logarithme de la fréquence ($\text{log } f$) à différentes températures (pour MMIM^+ , NTF_2^-).

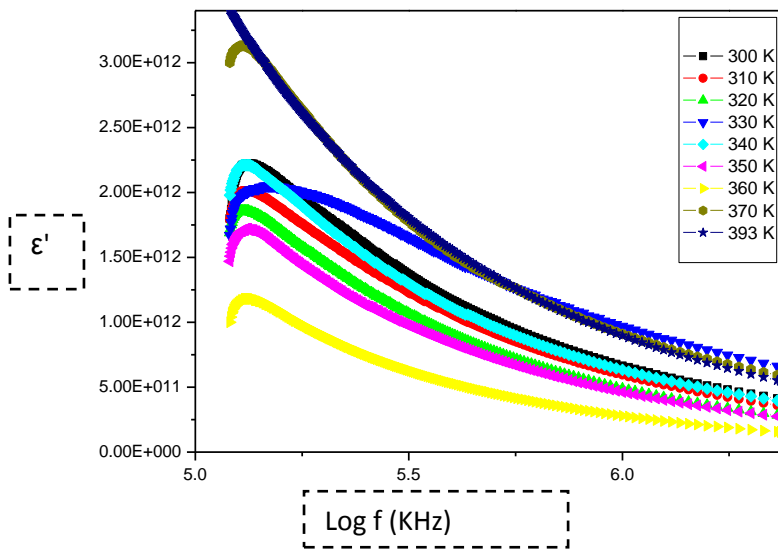


Figure IV.7: variation de la partie réelle de permittivité ϵ' en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures (pour MPrPI^+ , Br^-).

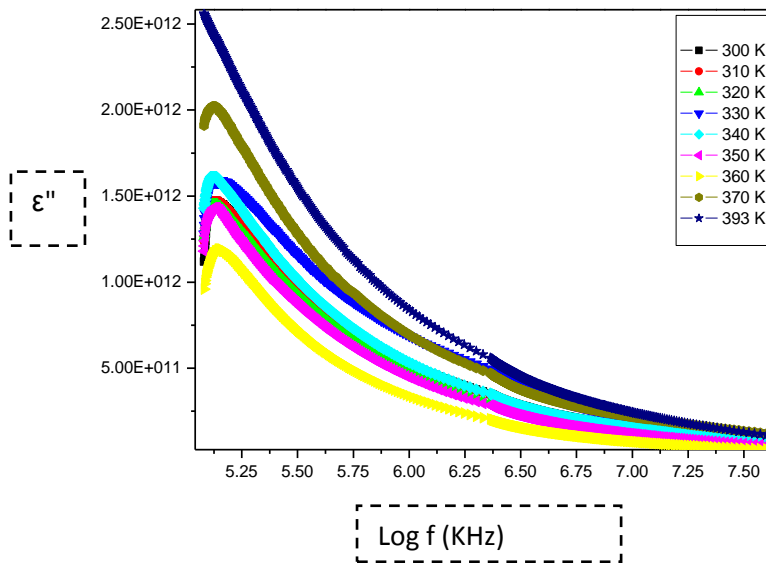


Figure IV.8: variation de la partie imaginaire de permittivité ϵ'' en fonction de logarithme de la fréquence à différentes températures (pour MPrPI^+ , Br^-).

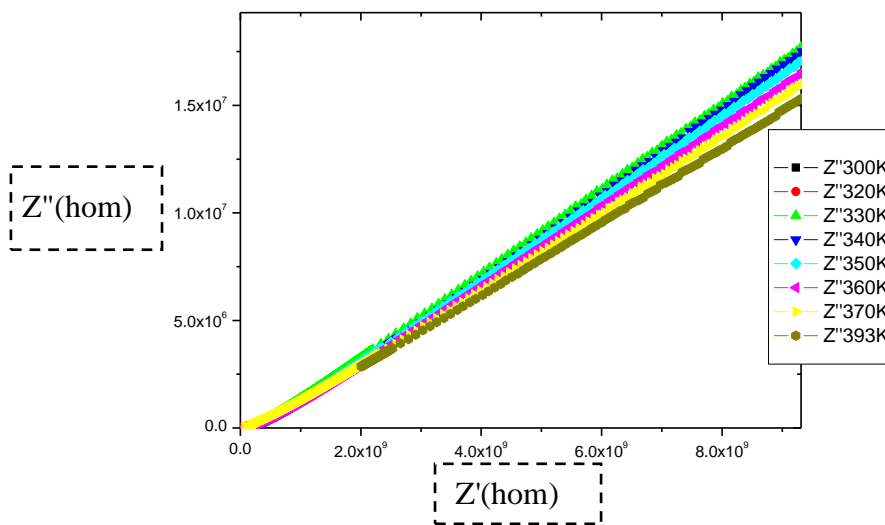


Figure IV.9: variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction de la partie réelle Z' pour différentes températures (pour MMIM^+ , NTF_2^-).

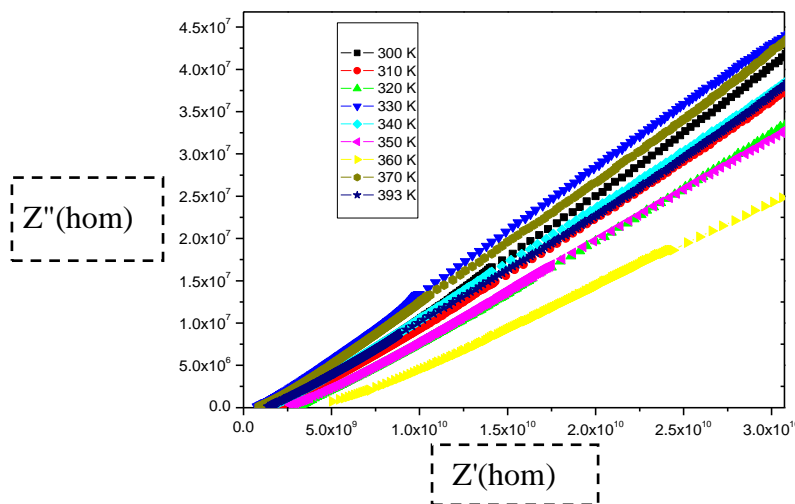


Figure IV.10 : variation de la partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction de la partie réelle Z' pour différentes températures (pour MPrPI^+ , Br^-).

D'après ces figures on constate que la constante diélectrique diminue en fonction de la fréquence; comme on observe que la permittivité à basse fréquence est plus importante que celle à hautes températures.

On observe pour le liquide ionique à base d'imidazolium une forte augmentation de la constante diélectrique à basse fréquence pour une température qui varie de 300K à 330K ($2 \cdot 10^9$ à $6 \cdot 10^{12}$), puis on observe une diminution pour $T=340\text{K}$ suivie d'une augmentation en fonction de la température comprise entre 340 et 393K à l'exception de $T=310\text{K}$ la constante diélectrique est plus faible par rapport aux autres températures et elle est de l'ordre de 10^5 .

Sur la figure IV.7 nous avons reporté l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence et de la température dans les mêmes plages de données citées précédemment pour le liquide ionique à base de pipéridinium. Une faible permittivité a été observée dans la gamme de température [300 K à 360 K] à l'exception de $T=340$ K où elle devient de l'ordre de $2 \cdot 10^{12}$.

À des températures élevées (370 K, 393 K) nous observons une augmentation très importante de la permittivité à basses fréquences. Un phénomène de relaxation se produit et décroît avec la fréquence.

L'augmentation de la constante diélectrique due à la polarisation diélectrique causée par la formation d'une charge d'espace dans le liquide ionique qui est piégé à l'interface entre les électrodes ; ce phénomène de polarisation correspond à l'accumulation de charges aux électrodes ce qui entraîne une augmentation de la constante diélectrique à basse fréquence ; donc les charges qui circulent à travers le volume du matériau sont bloquées à l'interface électrode-matériau ; les porteurs de charge (ions) dominent une conduction dans le volume du matériau ou à l'interface.

De plus il a été démontré que la conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités ; les ions volumineux constituant le liquide ionique comme NTf_2^- , réduisent la mobilité de l'ion ce qui amène à la diminution des conductivités.

Nous avons étudié l'évolution de la partie réelle de conductivité en fonction de la fréquence pour des températures allant de 300 K à 393 K avec un pas de 10 K.

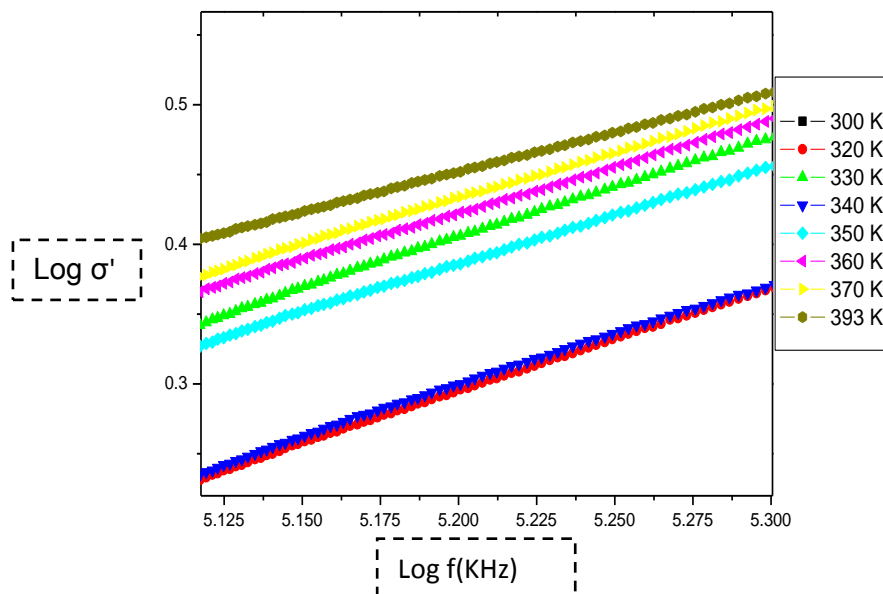


Figure IV.11: Variation de conductivité en fonction de logarithme de la fréquence (pour MMIM^+ , NTf_2^-).

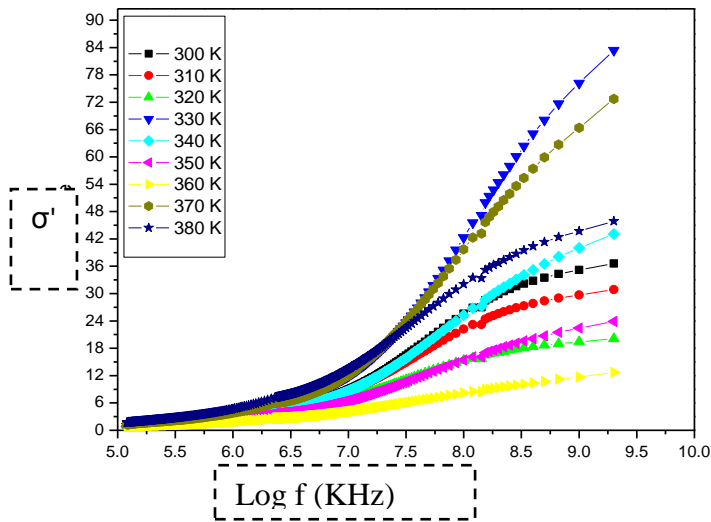


Figure IV.12: Variation de la conductivité σ' en fonction de logarithme de la fréquence "log f" (pour MPrPI⁺, Br⁻).

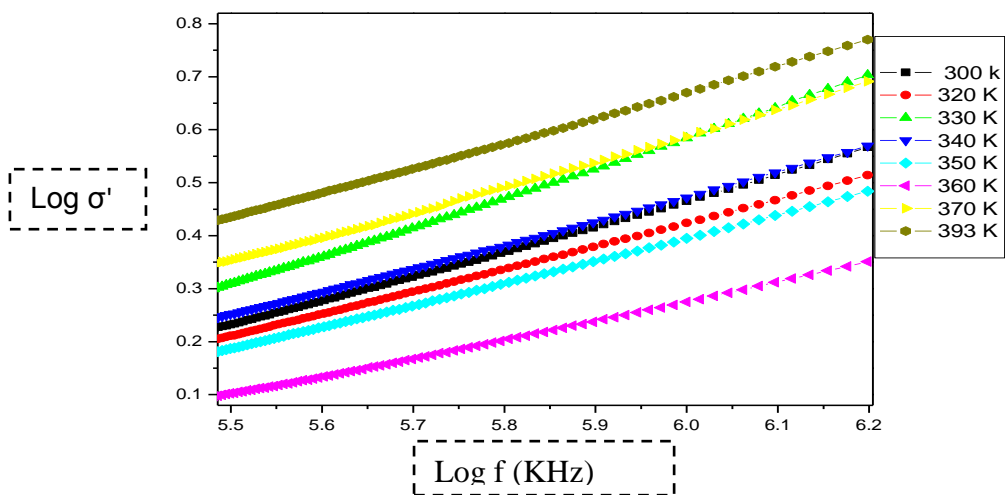


Figure 1V.13 : Variation de logarithme népérienne de la conductivité σ' en fonction de logarithme de la fréquence "log f" (pour MPrPI⁺, Br⁻).

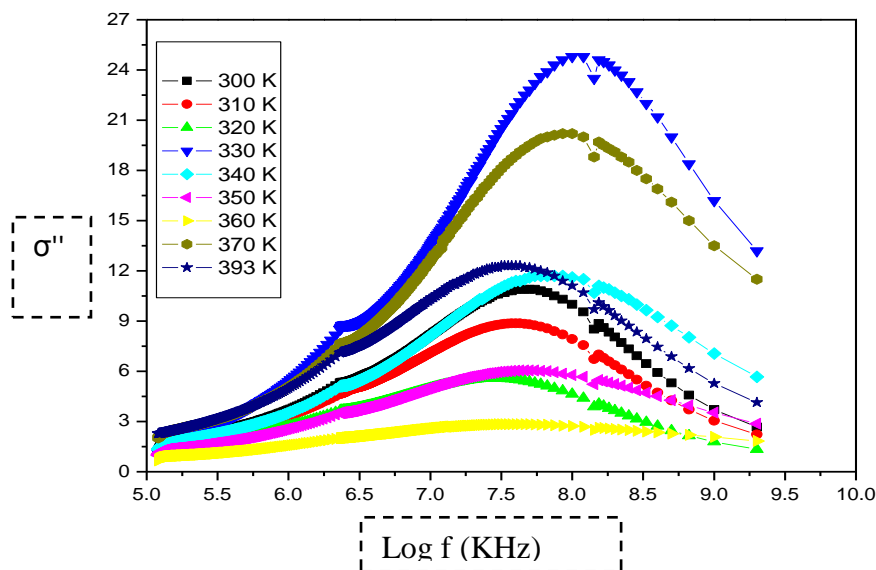


Figure IV.14: Variation de la partie imaginaire de conductivité σ'' en fonction de logarithme de la fréquence ($\log f$) (pour $MPrPI^+, Br^-$).

A très basse fréquence et pour une température comprise entre 300K et 393K la partie réelle de conductivité de LI à basse imidazolium augmente très rapidement ($1.33 \cdot 10^{-7}$ à 2.40 mS.cm^{-1}).

Par contre LI à base de piperidinium la partie réelle de la conductivité voir une forte augmentation et devient plus important pour des fréquences supérieure à 10^8 KHz. On remarquer pour les températures 393 et 370 K la conductivité devient très importante et vaut respectivement $0.86 - 1.28 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour des basses fréquences et cette conductivité augmente en fonction de la fréquence et devient plus important pour les deux températures citée précédemment.

La conductivité ionique implique la mobilité de la matière chargée dans les liquides, des porteurs de charges qui peuvent être des ions ou des lacunes sont nécessaires pour permettre la conduction dans ces matériaux. Les composées ioniques peuvent être réparties en trois groupes principaux :

- ◆ Les isolants ayant une conductivité résiduelle de moins de $10^{-8} \text{ mS.cm}^{-1}$
- ◆ Les conducteurs ioniques ont une conductivité comprise entre 10^{-5} à $10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$
- ◆ Les conducteurs superioniques qui ont une conductivité plus que 0.1 mS.cm^{-1}

Donc on peut conclure que le liquide ionique étudié ($MMIM^+, NTF_2^-$) a une conductivité de l'ordre $1.33 \cdot 10^{-1} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour une température de 300 K, ce qui est caractéristique du comportement semi-conducteur. Cette conductivité augmente en fonction de la température et devient de l'ordre 2.40 mS.cm^{-1} pour $T = 393 \text{ K}$ ce qui implique le comportement de conducteur super ionique.

Par contre le liquide ionique à base de pipéridinium ayant une conductivité supérieure à 0,1 mS.cm⁻¹ même à température ambiante et ce qui caractérise un comportement de conducteur super ionique.

La conductivité de liquide ionique à base de pipéridinium est plus importante que celle de liquide ionique à base d'imidazolium.

$$\sigma'(\text{MPrPI}^+, \text{Br}^-) > \sigma'(\text{MMIM}^+, \text{NTF}_2^-)$$

La conductivité est aussi affectée par la nature des cations, elle diminue avec la taille des groupes alkyles portés par l'azote lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente la conductivité diminue.

La conductivité complexe est définie par :

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' \dots\dots\dots(1)$$

Avec

$$\sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \dots\dots\dots(2)$$

$$\sigma'' = \epsilon_0 \omega \epsilon' \dots\dots\dots(3)$$

Et les constantes diélectriques peuvent être exprimées par :

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' \dots\dots\dots(4)$$

La conductivité de la plupart des liquides ioniques suit une loi d'Arrhenius à toute température inférieure à celle de la fusion [17]. Ce modèle généralement utilisé pour expliquer la relation de conductivité- température ; donc la conductivité s'écrit par la relation suivante:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5)$$

D'où:

E_a l'énergie d'activation en J.mol⁻¹, σ_0 est le facteur pré-exponentiel en S.cm⁻¹ et R constante des gaz parfaits égale à 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹

Par modalisation d'Arrhenius on effectue des mesures de conductivité en fonction de température pour différentes fréquences. Figure reprend la variation de conductivité en fonction de 1/T

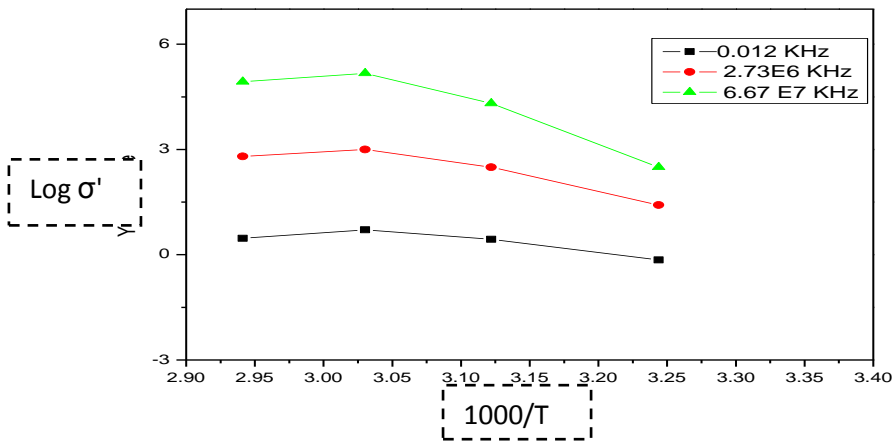


Figure IV.15: variation de conductivité en fonction de 1000/T (diagramme d'Arrhenius) (pour MMIM⁺, NTF₂⁻).

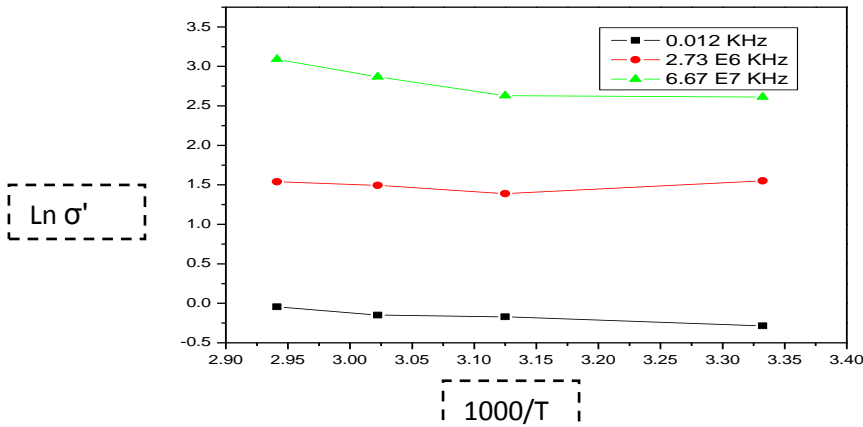


Figure IV.16: variation de conductivité en fonction de 1000/T (diagramme d'Arrhenius) (pour MPrPI⁺, Br⁻).

Les énergies d'activation des deux types de liquides ioniques étudiés sont respectivement 0,13 eV pour celui à base de pipéridinium et 0,19 eV pour celui à base d'imidazolium. Cette différence peut être liée directement à la taille de la chaîne alkyle qui est plus importante dans le cas du liquide ionique à base du pipéridinium.

On constate que la conductivité est faible pour une température ambiante; cette grandeur physique devient plus importante pour des températures élevées.

La partie réelle de la conductivité complexe est exprimée par l'expression suivante:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} \dots \dots \dots (6)$$

σ_{AC} : conductivité en courant alternatif

σ_{DC} : conductivité en courant continu

Pour une fréquence $f < f_c$ la conductivité devient indépendante de la fréquence

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}(\omega) \dots\dots\dots (7)$$

mais pour $f > f_c$ la conductivité s'écrit :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) \dots\dots\dots (8)$$

Dans ce cas la conductivité dépend la fréquence et obéit à une simple loi de puissance de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) = A\omega^s \dots\dots\dots (9)$$

d'où la conductivité complexe devient :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \dots\dots\dots; \dots\dots (10)$$

f_c la fréquence critique ; A est une constante qui dépend de la température et s est un exposant qui est fonction de la température et de la fréquence généralement compris entre (0 et 1). on peut le déterminer à partir de l'ajustement des point expérimentaux à partir de l'équation (9) :

$$d'où : \log \sigma'(\omega) = s \log A + s \log \omega \dots\dots\dots (11)$$

L'évolution de l'exposant s en fonction de la température est donnée par la figure suivante.

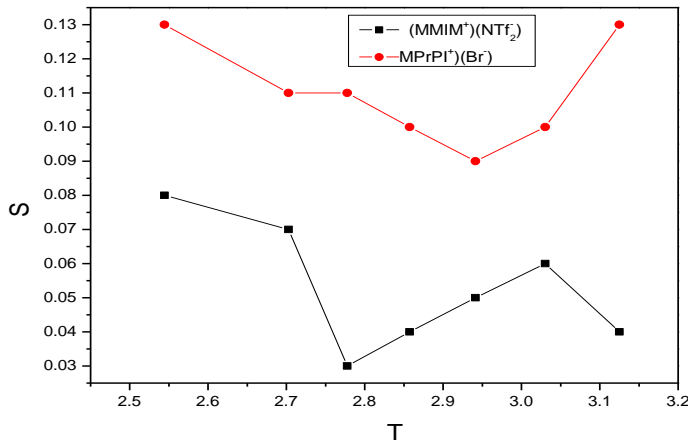


Figure IV.17 : Variation de s en fonction de la température pour le (MPrPI⁺, Br⁻) et pour (MMIM⁺, NTF₂⁻).

L'exposant s diminue avec l'augmentation de la température et vraie entre 0 et 1, ce qui est en accord parfait avec les recherches antérieures [4]. On remarque aussi que la variation de Δs (MPrPI⁺, Br⁻) > Δs (MMIM⁺, NTF₂⁻). Autrement dit, les valeurs de l'exposant sont inversement proportionnelles à la conductivité.

Le facteur de pertes est la quantité d'énergie électrique dissipée dans le matériau.

On peut remarquer d'après figure IV.19 la variation de pertes diélectrique en fonction de la

fréquence.

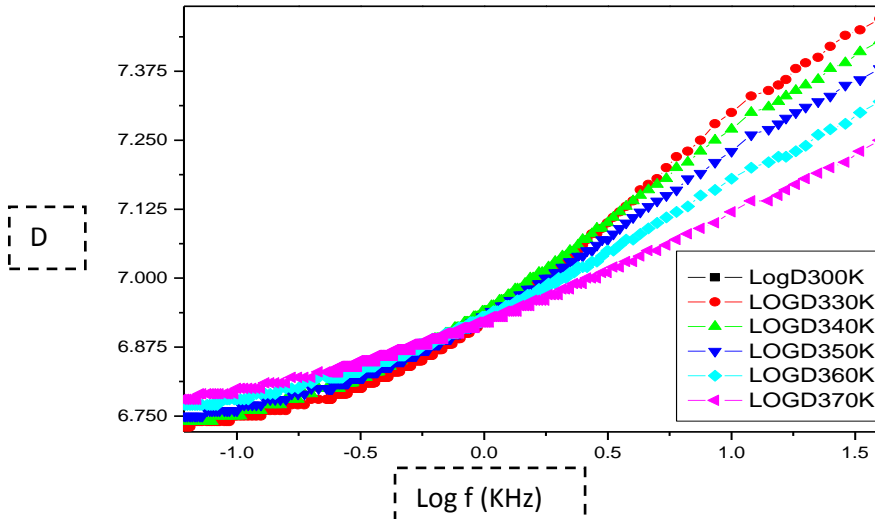


Figure IV.18: variation de D "facteur de pertes" pour (MMIM⁺, NTF₂⁻) en fonction de "log f".

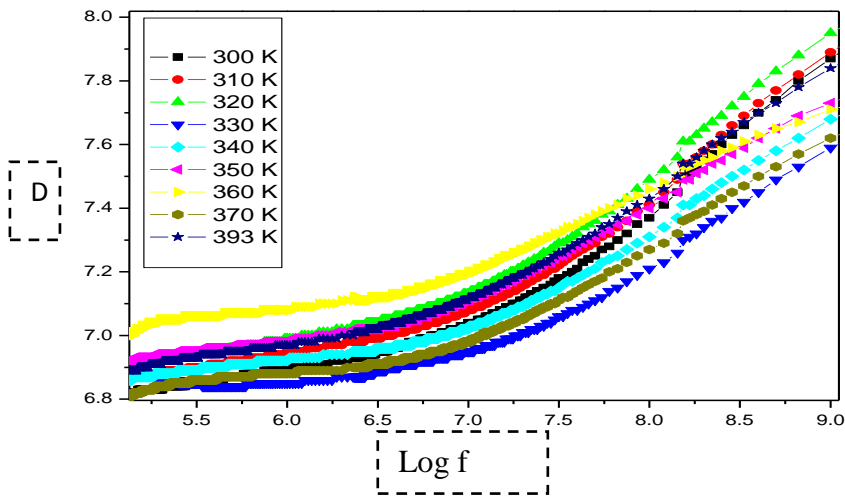


Figure IV.19: variation de D "facteur de pertes" pour (MPrPI⁺, Br⁻) en fonction de "log f".

D'après ces figures on constate que [pour (MMIM⁺, NTF₂⁻)] le facteur de pertes diminue lorsque la température augmente à partir de fréquence égale à 3.70 KHz (point d'inflexion). Pour de basses fréquences, on observe une augmentation progressive de tanδ. Et pour (MPrPI⁺, Br⁻) le facteur de perte augmente pour des températures comprises entre 300 K et 393 K sauf les températures 330 K et 370 K où on voit une forte diminution. Et pour les deux LIQUIDES IONIQUES le facteur de perte augmente en fonction de la fréquence.

Le phénomène observé est le phénomène de relaxation due à la polarisation dipolaire ou/et charges d'espace.

On appelle polarisation de charge d'espace, les effets de polarisation résultants du mouvement de porteurs de charge sous l'influence d'un champ électrique appliqué.

Les espèces concernées par ce type de polarisation peuvent être des électrons piégés dans le volume du diélectrique ou aux interfaces, ou des ions qui diffusent dans le diélectrique.

Généralement l'effet de polarisation de charges d'espaces est observé dans des gammes de fréquence comprises entre 1 mHz et 1000Hz.

La relaxation d'origine due à la conduction par saut, polarisation d'électrode et aussi due à la présence des défauts dans le diélectrique peut mener à des variations de permittivité avec la fréquence. Ces défauts constituent des puits de potentiel qui peuvent contenir des charges, sous certaines condition ces charges peuvent passer d'un piège à un autre et donc se déplacer dans le diélectrique ce quand appelle la conduction par saut.

Reference bibliographies

- [1] Kauzmann W. “Dielectric relaxation as a chemical rate process”. Review of Modern Physics 1942; 14:12e44.
- [2] Williams G, Thomas DK. Phenomenological and molecular theories of dielectric and electrical relaxation of materials. Novocontrol Application Note Dielectrics 1998; 3.
- [3] HADDAD.B. Nouveaux liquides ionique Bis- Pipéridinium, Synthèse, étude des propriétés thermiques et relaxation diélectrique .2011
- [4] H.P. Schwan, Electrode polarization impedance and measurements in biological materials, Ann. N. Y. Acad. Sci. 148 (1968) 191–209.

conclusion generale

Les Liquides Ioniques à température ambiante forment une nouvelle classe de matériaux, prometteurs dans des applications diverses. Les avantages que les LI offrent par rapport aux autres liquides moléculaires ou sels fondus résident dans la facilité à changer leurs propriétés intrinsèques en jouant sur la nature chimique de la combinaison [cation-anion].

Les liquides ioniques possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes "bonne conductivité, bonne stabilité thermique et chimique, large fenêtre de potentiel et faible pression de vapeur". Ils peuvent être utilisés dans des dispositifs électrochimiques "cellules photovoltaïques, actionneurs, super condensateurs et batteries" pour remplacer les solvants usuels.

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés diélectriques de liquide ionique à base de cation Pipéridinium et qu'on a aussi la comparé avec un liquide ionique à base du cation Imidazolium.

La compréhension des propriétés diélectriques "la mesure de conductivité et la modélisation de la réponse en fréquence par un circuit électrique" dans les liquides ioniques est un point important pour optimiser les performances de ces systèmes.

A des temperature elevées (97°C,120°C) nous observons une augmentation très importante de la permittivité à basses frequences. Un phenomene de relaxation se produit et decroit avec la frequence .cette augmentation est due a la polarisation des électrodes causée par la formation d'une charge d'espace dans le liquide ionique qui est piegé à l'interface entre les electrodes.on remarque que la constante dielectrique de liquide ionique à base d'imidazolium est très importante par rapport à celle du LI à base de pipéridinium .

On constate aussi que la conductivité du LI à base de Pipéridinium est plus importante que celle du LI à base d'Imidazolium à basse fréquence (0.012KHz-200KHz).

$$\sigma' (\text{MPrPIP}^+, \text{Br}^-) > \sigma' (\text{MMIM}^+, \text{NTF}_2^-)$$

La conductivité mesurée à basses fréquences, suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température dans la gamme de fréquence comprise entre $(1,59 \cdot 10^5 - 2,52 \cdot 10^6)$. Les valeurs calculées de l'exposant sont inversement proportionnelles à la conductivité et comprise entre 0.09 et 0.13 pour liquide ionique à base de Pipéridinium, par contre les valeurs de l'exposant du LI à base di Imidazolium varie de 0,04 à 0,08. On remarque aussi que la variation de

$$\Delta s (\text{MPrPIP}^+, \text{Br}^-) > \Delta s (\text{MMIM}^+, \text{NTF}_2^-)$$

Le liquide ionique à base de Pipéridinium ayant une énergie d'activation de l'ordre de 0.19 ev par contre LI à base de Pipéridinium l'énergie d'activation vaut 0.13ev.

D'après l'évolution de la partie imaginaire d'impédance en fonction de la partie réelle, le cuircuit equivalent du liquide ionique étudié est composé d'une resistance et d'un condensateur en parallèle .