

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique

Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} : MAZARI HANANE

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Sujet :



Agence Thématique de Recherche
en Sciences et Technologie

Etude des propriétés thermiques et diélectriques des liquides ioniques binaires

Soutenu le : 31 mai 2016.

Devant le jury:

M.HAOUZI. A	Prof.	UIK Tiaret	Président
M. DEBDAB.M	MCA	UIK Tiaret	Examineur
M.BELARBI EL. H	Prof.	UIK Tiaret	Directeur de mémoire

Remerciements

*Merci avant tout au bon dieu ALLAH, le clément,
le miséricordieux, le plus puissant....*

*Au terme de notre travail qui a été réalisé au laboratoire synthèse et catalyse de l'université **IBN KHALDOUN de TIARET**, je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Le professeur ; **M. BELARBI H.** Professeur à l'université **IBN KHALDOUN TIARET** pour avoir dirigé ce travail de master II et de nous 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.*

*Nous tenons à remercier vivement. Monsieur le Professeur **HAOUZI A.** pour Avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement **M.DEBDAB M.** enseignants chercheurs à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret pour leurs conseils et orientations et pour avoir bien voulu évaluer ce travail.*

Il est également venu le temps de remercier tous les gens

Qui nous ont conseillées, nous ont aidées et nous ont encouragées.

Enfin, que toutes les personnes qui nous ont aidées d'une manière ou d'une Autre, trouvent ici l'expression de notre Sincère reconnaissance.

Et au nom de l'équipe du laboratoire synthèse et catalyse dans laquelle j'ai réalisé ce mémoire, je remercie l'ATRST pour le support financier.

MERCI

DÉDICACE

JE TIENS À DÉDIER CE MODESTE TRAVAIL À :

MES TRÈS CHERS PARENTS.

A MON TRÈS CHER FIANCÉ ALI

QUAND JE T'AI CONNU, J'AI TROUVÉ L'HOMME DE MA
VIE, MON ÂME

SŒUR ET LA LUMIÈRE DE MON CHEMIN.

MA VIE À TES COTÉS EST REMPLIE DE BELLES SURPRISES.

TES SACRIFICES, TON SOUTIEN MORAL ET MATÉRIEL, TA
GENTILLESSE SANS ÉGAL, TON PROFOND
ATTACHEMENT M'ONT PERMIS DE RÉUSSIR MES
ÉTUDES.

SANS TON AIDE, TES CONSEILS ET TES
ENCOURAGEMENTS CE TRAVAIL N'AURAIT VU LE JOUR.

QUE DIEU RÉUNISSE NOS CHEMINS POUR UN LONG
COMMUN SEREIN

ET QUE CE TRAVAIL SOIT TÉMOIGNAGE DE MA
RECONNAISSANCE ET DE MON AMOUR SINCÈRE ET
FIDÈLE.

**MES SŒURS ET MON FRÈRE QUI M'ONT
ENCOURAGÉ.**

A TOUS MES AMIS.

HANANE

Remerciement

Dédicaces

Tables des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des symboles

Introduction générale

Chapitre I

I.1.Les liquides ioniques et leurs applications

I.1. LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATION.....	03
I.1.1 LES LIQUIDES IONIQUES.....	03
I.1.2 HISTORIQUE.....	03
I.1.3 UTILISATION DES LIQUIDES IONIQUES.....	06
I.1.3.1 Applications en électrochimie.....	06
I.1.3.1.1 Catalyse acide.....	06
I.1.3.1.2 Réactions catalysées par des complexes de métaux de transition.....	07
I.1.3.1.3 Biocatalyse.....	08
I.1.3.2 Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse.....	09
I.1.3.2.1 Extraction liquide – liquide.....	09
I.1.3.2.3 Micro-extraction en phase liquide (LPME).....	10
I.1.3.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)..	10
I.1.3.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC).....	12
I.1.3.3 Electrophorèse capillaire (CE).....	13
I.1.3.4 Spectrométrie de masse.....	13
I.1.3.5 Utilisation comme liquides Technologiques.....	15

1 .2.conclusion.....	16
----------------------	----

Références bibliographies

Chapitre II

Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

II.1 INTRODUCTION.....	20
II.2 STRUCTURE DES LIQUIDES IONIQUES.....	20
II.3 IMPURETES DES LIQUIDES IONIQUES	21
II.3.1 Les sels organiques de départ et les composés volatils.....	21
II.3.2 Les cations alcalins.....	22
II.3.3 L'eau et les ions halogénure.....	22
II.4 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES.....	23
II.4.1 Le point de fusion	24
II.4.2 La stabilité thermique	25.
II.4.3 La densité.....	27
II.4.4 La viscosité.....	28
II.4.5 La Conductivité	30
II.5 OPTIMISATION DES LIQUIDES IONIQUES PAR COMBINAISON D'ANIONS ET CATIONS.....	31
II.6 CAPACITE DU STOCKAGE DES LIQUIDES IONIQUES.....	31
II.7 MISCIBILITE A L'EAU.....	32
II.8 SOLUBILITE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES	33
II.9 SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDE IONIQUE.....	34
II.10 MELANGE DE DIVERS LIQUIDES IONIQUES POUR OPTIMISER LEURS PROPRIETES.....	36
II.11 RELATION STRUCTURE / PROPRIETES.....	37
II.12 TOXICITE.....	38
II.13. CONCLUSION.....	39

Références Biographiques

Chapitre III

Techniques expérimentales

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES....

III.1 INTRODUCTION.....	44
III.2 L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD).....	44
III.2.1 Principe de l'ATD.....	45
III.2.2 Description de l'appareillage.....	45
III.2.3. Avantages et inconvénients.....	46
III.3. ANALYSE DIFFERENTIELLE À BALAYAGE (CALORIMETRIE) (DSC)	46
III.3.1 Principe de la DSC	47
III.3.1.a. La DSC à flux de chaleur.....	48
III.3.1.b La DSC à pouvoir de compensation.....	49
III.3.2. Description de l'appareillage.....	49
III.3.3. Limites de la méthode	50
III.4. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE	51
III.4.1. Température de fusion, enthalpie de fusion	51
III.4.2 La transition vitreuse.....	52
III.4.3 Flux de chaleur.....	52
III.5. ELEMENTS THERMODYNAMIQUE DANS LA DSC.....	53
III.5.1 Le Potentiel chaleur (latente).....	54
III.5.2 Capacité de la chaleur.....	54
III.5.3 Enthalpie.....	55
III.5.4 Entropie.....	56
III.5.5 Transition de phase.....	56
III.5.6 La température de fusion.....	57
III.6. LA VISCOSITE	58

III.6.1 Définition.....	58
III.6.1.a. La nature du fluide.....	59
III.6.1.b. La nature de l'écoulement.....	60
III.6.2 Influence de la température et de la pression.....	60
III.6.2.a. Température.....	60
III.6.2.b. Pression.....	61
III.7 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	61
III.7.1 Mesure de la conductivité thermique.....	62
III.7.1.2 Les méthodes en régime quasi établi.....	62
III.7.1.2.a. La méthode fil chaude.....	63
III.7.1.2.b. La méthode des sondes.....	63
III.8. CONCLUSION.....	64
Références Biographiques	

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1.Introduction.....	68
IV.2.définition des échantillons.....	68
IV.2.1 [EtOHVIM ⁺][cl ⁻].....	68
IV.2.2 [VBMIM ⁺][cl ⁻].....	69
IV.2.3 [DHPHMIM].....	69
IV.3 Mesure de DSC.....	70
IV.3.1 le liquide ionique [EtOHVIM ⁺][cl ⁻].....	70
IV.3.2 le liquide ionique [VBMIM ⁺][cl ⁻].....	74
IV.3.3 le liquide ionique : [DHPHMIM]	75
IV.4 Mesure diélectrique.....	75
IV.4.1 le liquide ionique ([ETOHVIM] + [CL]-)	75

IV.4.2 le liquide ionique ([VBMIM ⁺] [CL ⁻]).....	80
IV.4.3 le liquide ionique ([DHPHMIM])	82
IV.4.4 le liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	85
IV.4.5. le liquide ionique binaire 50% [EtOHVIM] 50% [DHPHMIM].....	89
IV.4.6. le liquide ionique binaire 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM]	92
IV. 5 Comparaison des liquides ioniques individuels et binaires..	95
IV.6 Conclusion.....	96
Références Biographiques	
Conclusion Générale	99

Liste des figures

Fig. (I.1) : le sel d'heptadichloroaluminate.....	03
Fig. (I.2) : Double nature de la sélectivité d'une colonne 10-m [BMIM,Tf].....	11
Fig. (I.3) : Photographie (A) d'une matrice solide CHCA contenant des cristaux et (B) d'une matrice ILM dans laquelle les analytes sont dissous de façon homogène	14
Fig. (II.1) : Exemple de classes de cations des liquides ioniques	20
Fig. (II.2) : Quelques exemples d'anions	21
Fig. (II.3): Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique	27
Fig. (II.4) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques -a) C _n mimTf ₂ N et -b) C _n mimPF ₆ à 25°C.....	29
Fig. (II.5) : Influence de la température sur la viscosité de a) C ₄ mimPF ₆ et b) C ₄ mim NT ₂ f ⁻	29
Fig. (II.6) : Absorption d'eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C ₈ mimNO ₃ , x : C ₈ mimCl, ○ : C ₄ mimBF ₄ et □ : C ₄ mimPF ₆).....	33
Fig. (III.1) : Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD	46
Fig. (III.2) : Schéma de la DSC.....	50
Fig. (III.3) : T _g (la température de transition vitreuse)	52
Fig. (III.4) : T _f (Température de fusion)	57
Fig. (III.5) : Principe expérimental du fil chaud.....	63
Figure. (IV.1) : Réaction de quaternisation d'amine.....	68
Figure. (IV.2) : chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3méthylimidazolium.....	69
Figure. (IV.3) : Réaction de métathèse anionique.....	69
Figure. (IV.4) : Chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazolium.....	70
Figure. (IV.5) : la courbe d'analyse thermique parla DSC de 1 ^{er} chauffe [EtOHVIM] ⁺ [Cl] ⁻	70
Figure. (IV.6) : la courbe d'analyse thermique par la DSC de [EtOHVIM] ⁺ [Cl] ⁻	72
Figure. (IV.7) : l'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [EtOHVIM] ⁺ [Cl] ⁻	73

Figure (IV.8) : l'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	74
Figure. (IV.9) : la courbe d'analyse thermique par la DSC de [DHPHMIM]	75
Figure. (IV.10) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences du ([ETOHVIM] + [CL ⁻])	76
Figure. (IV.11) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences ([ETOHVIM] + [CL ⁻])	76
Figure. (IV.12) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquences ([ETOHVIM] + [CL ⁻])	77
Figure. (IV.13) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences ([ETOHVIM] + [CL ⁻])	78
Figure. (IV.14) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et pour différentes fréquences ([ETOHVIM] + [CL ⁻])	79
Figure. (IV.15) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	80
Figure. (IV.16) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	80
Figure. (IV.17) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	81
Figure. (IV.18) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	81
Figure. (IV.19) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du [VBMIM ⁺] [CL ⁻]	82
Figure. (IV.20) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de [DHPHMIM]	83
Figure. (IV.21) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM]	83

Figure. (IV.22) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM].....	84
Figure. (IV.23) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM].....	84
Figure. (IV.24) : la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence [DHPHMIM].....	85
Figure. (IV.25) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	86
Figure. (IV.26) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquence de liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	86
Figure. (IV.27) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	87
Figure. (IV.28) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	87
Figure. (IV.29) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du LI binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].....	88
Figure. (IV.30) : la variation de la capacité en fonction de la température de50% [DHPHMIM] et 50% [EtOHVIM]	89.
Figure. (IV.31) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température de50% [DHPHMIM] et 50% [EtOHVIM].....	89.
Figure. (IV.32) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].....	90
Figure. (IV.33) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 50 % [EtOHVIM] et 50% [DHPHMIM].....	90
Figure. (IV.34) : la variation de la conductivité en fonction de la température de50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].....	91
Figure. (IV.35) : la variation de la capacité en fonction de la température de75% [DHPHMIM] et 25% [EtOHVIM].....	92
Figure. (IV.36) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température de75% [DHPHMIM] et 25% [EtOHVIM].....	92

Figure. (IV.37) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].....	93
Figure. (IV.38) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].....	93
Figure. (IV.39) : la variation de la conductivité en fonction de la température de 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].....	94
Figure. (IV.40) : la comparaison de la variation de conductivité en fonction de la température LI et LI Binaires.....	95
Figure. (IV.41) : diagramme de comparaison de l'énergie d'activation des liquides ioniques et liquides ioniques binaires.....	96

Liste des tableaux

Tableau (II.1) : Températures de fusion de quelques liquides ioniques.....	25
Tableau (II.2) : Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition	26
Tableau (II.3) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition.....	26
Tableau (II.4) : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquides ioniques à base imidazolium.....	27
Tableau (II.5) : Densité de quelques Liquides ioniques.....	28
Tableau (II.6) : Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C.....	30
Tableau (II.7) : Propriétés quelques liquides ioniques.....	30
Tableau (II.8) : Propriétés principales d'huile thermique et liquide ionique [C ₈ mimPF ₆]	32
Tableau (II.9) : Solubilités mutuelles de l'eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiantes.....	33
Tableau (II.10) : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques. M = Miscible ; PM = Partiellement miscible ; I = Immiscible MeOH = Méthanol ; ACN = Acétonitrile ; THF = Tétrahydrofurane ; EtOAc = Acétate d'éthyle ; Acet = Acétone	34
Tableau (II.11) : Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF ₆ et d'autres solvants organiques	34
Tableau (II.12) : Solubilité des gaz dans les liquides ioniques	35
Tableau (II.13) : Solubilité de l'hydrogène dans les LI à 0,101MPa ($k_H = P(H_2)/X(H_2)$, avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa)	35
Tableau (II.14) : Les propriétés des sels fondus et des liquides métaux.....	36
Tableau (II.15) : mélange des sels fondus (avant et après)	36
Tableau (III.1) : Exemple de techniques d'analyse thermique.....	44
Tableau (III.2) : Quelques valeurs de la viscosité des fluides (à 20°C et à pression atmosphérique normale.....	59
Tableau (III.3) : Exemple avec l'huile de glycérine	60
Tableau(IV.1) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de	

[[EtOHVIM] ⁺ [Cl] ⁻].	79
Tableau(IV.2) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de [VBMIM ⁺][Cl] ⁻ .	82
Tableau(IV.3) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de [DHPHMIM].	85
Tableau(IV.4) : l'énergie d'activation pour différente fréquences du liquide ionique binaire 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].	88
Tableau(IV.5) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de 50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].	91
Tableau(IV.6) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].	94
Tableau(IV.7) : l'énergie d'activation de la comparaison de liquide ionique et liquide ionique binaire.	95

La liste des abréviations

[AlCl₃] : chlorure d'aluminium.

[RMN] : résonance magnétique nucléaire.

[Al₂Cl₇] : le chlorure d'aluminium.

[LI] : liquide ionique.

[CuCl] : le chlorure de cuivre.

[Et₃NHCuCl₂] : le chlorure de cuivre traité de l'ammonium.

[M [Al₂(CH₃)₆ X]] : sels avec un alkyl aluminium.

[LiCl-KCl]: le chlorure de lithium chlorure de potassium.

[NaCl]: chlorure de sodium.

[HCl]: l'acide chlorhydrique.

[(C₈H₁₇)₃(C₁₈H₃₇) Cl⁻] : chlorure de diméthyl 3,4-dichloro benzyl ammonium .

[Li⁺]: cations de lithium.

[LPME] : micro extraction en phase liquide.

[BMIM, PF₆]: 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

[BMIM, NTf₂]: 1-butyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.

[Sr²⁺]: cations de strontium.

[Ag⁺]: cations d'argent.

[Hg²⁺] : cations de mercure.

[Cu²⁺] : cations de cuivre.

[Pb²⁺]: cations de plomb.

[Cd²⁺] : cations de cadmium.

[Zn²⁺] : zinc ion.

[pH] : potentiel hydrogène.

[HAP] : les hydrocarbures polyaromatiques polycycliques.

[C_nMIM, PF₆] : 1-alkyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

[GC] : Chromatographie en phase gazeuse.

[BMIM, Cl] : chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium .

[BEMIM, CF₃SO₃]: 1-benzyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate.

[MPMIM, CF₃SO₃]: le 1-(4-méthoxyphényl)-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate.

[2D] : deux dimensions.

[LC]: Chromatographie en phase liquide.

[BMIM, BF₄]: 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

[CE] : Electrophorèse capillaire.

[MALDI] : Assistée par matrice désorption-ionisation laser.

[Cl⁻]: chlorure.

[PF₆⁻]: l'anion hexafluorophosphate.

[BF₄⁻]: l'anion tétrafluoroborate.

[ILM] : matrices liquide ionique.

[ADN] : Acide désoxyribonucléique.

[CHCA] : Alpha-cyano-4 hydroxycinnamique-acide.

[ESI-MS] : ionisation électro spray spectrométrie de masse.

[PPT] : partie par trillion.

[T_f] : température de fusion.

[RTILs] : liquides ioniques de température ambiante.

[NO₃⁻]: l'anion nitrate.

[Tf⁻]: l'anion trifluorométhanesulfonate ou triflate.

[NTf₂⁻]: bis l'union (trifluorométhylsulfonyle) imide.

[N(CN)₂⁻] : l'anion dicyanamide.

[IR] : La spectroscopie de l'infrarouge.

[UV] : la spectrophotométrie ultraviolette.

[Ppm]: partie par million.

[Ppb]: partie par million (billion).

[DSC]: Calorimétrie à balayage différentiel.

[C₄mim⁺]: 1-butyl-3-methylimidazolium.

[Td]: température de décomposition.

[CF₃CO₂⁻]: trifluoroacétate.

[C₈mimBF₄]: 1-octyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate.

[C₄mimBF₄]: 1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate.

[C₄mimTf₂N]: le bis (trifluorométhane) amide de 3-méthyl-1 imidazolium.

[C₈mimPF₆]: 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

[CH₃CO₂⁻]: acetate.

[CF₃SO₃⁻]: trifluorométhylsulfonate.

[Br⁻]: bromure.

[SbF₆⁻]: 4-(Octyloxy) phenyl phenyliodonium.

[ClO₄⁻]: perchlorate.

[THF]: Tétrahydrofurane.

[CO₂]: le gaz dioxyde de carbone.

[H₂]: l'hydrogène.

[O₂]: l'oxygène.

[T_{dec}]: température de la décomposition.

[C₆mim Tf₂N]: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide.

[RSP]: les relations structure/propriétés.

[L'USEPA] : Environmental Protection Agency des États-Unis.

[TG] : thermogravimétrie.

[ATD] : analyse thermique différentielle.

[TMA] : analyse thermomécanique.

[TL] : thermoluminescence.

[Cp] : la capacité calorifique massique à pression constante.

[Tg] : la température de transition vitreuse.

[L] : chaleur latente.

[Cv] : la capacité calorifique massique à volume constant.

[Unités SI] : système international.

La liste des symboles

(σ) la conductivité électrique sigma	unité $.S.m^{-1}$.
(η) viscosité	unité Pa.s, mPa.s ou $kg/(m \cdot s)$.
(M_w) masse molaire	unité g/mol ou $g \cdot mol^{-1}$.
(N_A) nombre d'Avogadro	unité mol^{-1} .
(F) nombre de faraday	unité c/mol.
(ρ) La masse volumique	unité $g.cm^{-3}$.
(Cp) capacité de la chaleur	unité $(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$.
(T_{sortie}) température de sortie	unité °C ou k.
($T_{\text{entrée}}$) température de l'entrée	unité °C ou k.
(q) chaleur	unité $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.
(t) temps	unité S.
(U) l'énergie interne	unité j.
(H) enthalpie	unité kj/mol.
(p) pression	unité atm.
(V) volume	unité m^3 ou l.
(S) entropie	unité j/k.
(W) le travail	unité j.
(Cp) capacité calorifique	unité $J/(K.mol)$ ou $J/(K.kg)$.
(η) ou (μ) est la viscosité dynamique	unité Pa.s, mPa.s ou $kg/(m \cdot s)$.
(τ) La force de cisaillement	unité mm kg s(SI).
(ν) viscosité cinématique	unité m^2/s , mm^2/s .
(T) la température	unité °C, k.
(R) Le rayon	unité m.
(g) la gravité	unité $N.m^2.kg^{-2}$.
(D) le diamètre	unité m.

Introduction générale

Introduction générale

L'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui essentiellement basé sur l'utilisation des ressources fossiles et nucléaire. A terme, de telles sources d'énergie pourraient causer de sérieux préjudices à notre environnement. Les pollutions atmosphériques et l'effet de serre, mis en cause dans le réchauffement climatique, associés aux retombées radioactives liées au nucléaire sont des conséquences attendues. Cela argue d'un réexamen du système d'énergie actuel, a fortiori lorsqu'on connaît le caractère non renouvelable des ressources employées. Au rythme des consommations actuelles, ces ressources devraient s'épuiser dans un horizon relativement proche.

On peut classer les énergies renouvelables en six familles et qui sont: l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, le biogaz, la géothermie, l'énergie des océans et l'énergie solaire. Les énergies issues des végétaux, des combustibles fossiles, des eaux marines, sont en fait des énergies différées ou de seconde main provenant du soleil. Sa durée probable de cinq milliards d'années nous laisse de grandes espérances à long terme; lorsqu'il disparaîtra, toute vie sur terre sera de toute façon impossible. Un système d'énergie solaire peut être avancé comme solution à la fois renouvelable et non polluante. Pour envisager la généralisation d'un système d'énergie basé sur le solaire et dans le cadre de notre travail, nous envisageons l'étude de quelques liquides ioniques comme fluides caloporteurs dans un système solaire.

Cependant, beaucoup de chimistes ont considéré les liquides ioniques comme une gamme des solvants supplémentaire mise à leur disposition alors que ces composés présentent des propriétés spécifiques du fait de leur composition (stabilité thermique ; bonne conductivité électrique ; haute conductivité thermique ...).

L'objectif de ce travail est de tester les composés de (liquides ioniques) dont les propriétés physicochimiques et thermiques sont intéressantes du point de vue écologique et industriel. Un système solaire à base de ces liquides ioniques est souhaitable pour obtenir des températures supérieures à 200 °C. Ce système se présente comme un module ayant un réflecteur de forme parabolique disposé cylindriquement dans un système solaire à base géométrie lui permet de focaliser l'énergie solaire incidente, selon une génératrice linéaire où est placé un tube absorbeur dans le quel circule le fluide caloporteur qui est le liquide ionique.

CHAPITRE I

I.1.LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS

I.1. LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS

I.1.1 LES LIQUIDES IONIQUES

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point d'effusion inférieure à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

I.1.2 HISTORIQUE

La description du premier liquide ionique date du milieu du 19^{ème} siècle lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$. Une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [I.1].

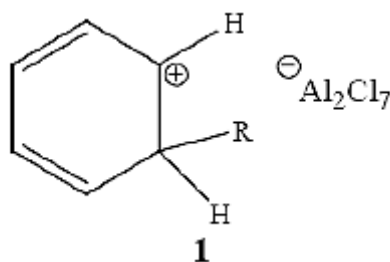
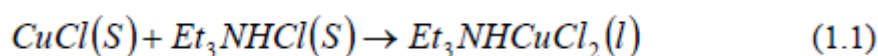


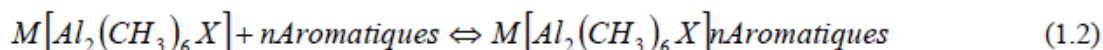
Fig. (1.1) : le sel d'heptadichloroaluminate

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20^{ème} siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [I.2]. Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à

l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du Mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkyl ammonium selon L'équation :

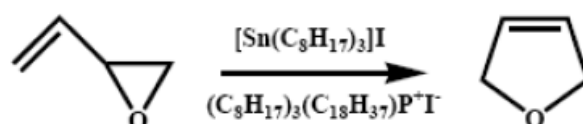


De nombreux liquides ioniques de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira A des applications particulières exceptées en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux Composés appelés « clathrates liquides », seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :

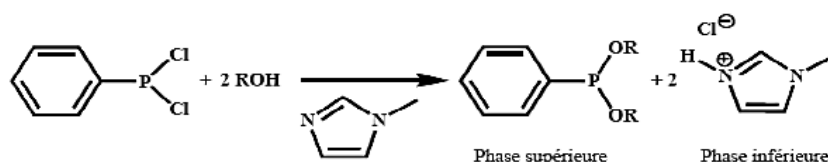


Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du Pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy En collaboration avec la National Science Fondation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimiques de tels mélanges, en particulier NaCl/AlCl₃, qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Les travaux sur le dépôt électrolytique d'aluminium à partir d'électrolytes constitués de mélanges d'halogénures d'1-éthylpyridinium avec AlCl₃ inspireront les équipes de l'US Air Force menées par le Dr Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges mais aucune application n'aboutira en raison d'une fenêtre électrochimique trop étroite. Puis de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium seront mis au point [1.3]. Ces liquides ioniques à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants. Une très

grande gamme de liquides ioniques de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike Zaworotko et le Dr Joan Fuller [I.4]. Ce n'est qu'au début des années 1990 que proposent les liquides ioniques furent utilisés Comme solvants. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux. Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des liquides ioniques ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement. Actuellement seulement trois (03) procédés basés sur les liquides ioniques sont exploités à Notre connaissance. Le procédé Difasol (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans Les liquides ioniques à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans le liquide ionique permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase liquide ionique, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels. La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co)[I.5]. Ce liquide ionique apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction.



Le procédé BASIL (2003, BASF) : Le remplacement de la triméthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet une récupération plus aisée des produits de réaction [I.6].



Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des liquides ioniques en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux liquides ioniques sont actuellement commercialisés.

I.1.3 UTILISATION DES LIQUIDES IONIQUES

De par la variété de leurs propriétés physico chimiques, les liquides se sont affirmés au cours de cette dernière décennie comme de bons solvants pour la synthèse organique. Ils permettent en effet, de par la grande variété de leurs propriétés physico chimiques, de solubiliser à la fois les molécules ioniques et polaires ainsi que les composés organiques classiques. Il paraît actuellement plus de 40 articles par jour utilisant les liquides ioniques comme solvants, et environ 150 revues sur le sujet par an. Il est donc impensable de confiner de manière exhaustive les différentes utilisations des liquides ioniques en tant que solvant [I.7]. Certes de par leur faible volatilité, les liquides ioniques se révèlent des alternatives intéressantes aux solvants moléculaires classiques. La sécurité des procédés s'en trouve grandement améliorée car tous les liquides ioniques sont ininflammables. De plus la contamination atmosphérique devient négligeable, ce qui réduit considérablement les conséquences pour la santé des opérateurs. Malgré tout, si la plupart des liquides ioniques sont peu toxiques, il est difficile d'admettre que des sels dont l'anion est un cyanure ou un mercurate soient qualifiés de « éco compatibles ».

I.1.3.1 Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro activité, 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 (cellule photovoltaïque batterie...). Pour exemple, Caja et coll. ont montré, dans la recherche des batteries aux ions Li^+ qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, Utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel [I.7]. De plus, leurs domaines d'électro activité peuvent atteindre 4,5 V comparé à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

I.1.3.1.1 Catalyse acide

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [I.8]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régi

sélectivité par rapport aux solvants organiques. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental). Une des premières applications des liquides ioniques fut naturellement l'utilisation de chloroaluminates à la fois en tant que solvant et acide de Lewis. En effet en modifiant la stoechiométrie entre le chlorure d'aluminium et le chlorure d'ammonium il est possible d'obtenir un liquide ionique basique ($R < 1$), neutre ($R = 1$), ou acide ($R > 1$). [I.9]. Dès lors, les substitutions électrophiles aromatiques telles que les réactions d'alkylations de Friedel Crafts, nitration et chloration aromatiques peuvent être réalisées sans ajout supplémentaire d'acide de Lewis. En revanche en utilisant cette méthode, les régi sélectivités sont tout à fait similaires à ce qui peut être obtenu par des méthodes plus traditionnelles. De plus les liquides ioniques à base de chloroaluminates restent extrêmement sensibles à l'humidité et sont difficilement recyclables.

I.1.3.1.2 Réactions catalysées par des complexes de métaux de transition

Comme précédemment mentionné, les liquides ioniques sont de bons solvants pour toutes les espèces chargées. En particulier les catalyseurs à base de complexes de métaux de transition sont pour la plupart solubles dans les liquides ioniques. Les phénomènes d'accélération sont tout à fait similaires à ceux obtenus pour les substitutions nucléophiles. Dans de nombreux cas, la présence de liquides ioniques peut modifier en profondeur la nature du catalyseur et donc du cycle catalytique. Par exemple, en utilisant des sels d'imidazolium une faible quantité de base suffit à déprotoner l'hétérocycle en position (2) [I.10]. Dès lors, le carbène se forme et peut se lier fortement au métal de transition utilisé. Le complexe métalcarbène possède alors une activité bien différente du précurseur utilisé. Également, les sels d'ammonium sont connus pour stabiliser des nanoparticules de métal de transition, ainsi en présence de bromure de tétrabutyl ammonium, le palladium s'agrège en nanoparticules qui catalysent les réactions de couplage avec des cinétiques souvent très importantes. Malgré tout, si ces modifications des catalyseurs sont souvent macroscopiquement bénéfiques à la réaction et aux sélectivités, leur nature réelle est souvent méconnue. Il est également possible de tirer partie des différentes propriétés de solubilité des liquides ioniques. En effet, si la majorité ne sont pas miscibles dans des solvants peu coordinants tels que l'hexane ou l'éther d'éthyle, les sels possédant des petits anions qui sont pour la plupart miscibles à l'eau, ceux comportant un anion hydrophobe formeront quand à eux deux phases distinctes. Par exemple, dans les créations de liaisons carbone, l'utilisation

de bromure de phosphonium portant une longue chaîne per fluorée à permis d'éliminer facilement les sels d'ammonium formé lors de la réaction de Sonogashira. Cette réaction entre un halogénure aromatique (ici bromure) et un alcyne vrai est catalysée traditionnellement par un complexe de palladium en association avec un sel de cuivre. Le produit est récupéré par extraction à l'hexane après réaction alors que le bromure d'ammonium formé est éliminé par un lavage à l'eau à contrecourant. Le complexe de palladium est conservé dans la phase liquide ionique sans perte notable d'activité. Malgré tout, en présence de sel d'imidazolium, le même principe de lavage peut être appliqué mais l'activité est largement diminuée, probablement par formation de carbène de palladium. Cette propriété permet de réaliser des procédés mettant en jeu plusieurs phases distinctes. Ainsi, les principes généraux de la catalyse multiphasique peuvent être appliqués avec les Liquides ioniques. Il est ainsi possible de piéger dans une phase liquide ionique les catalyseurs à base de métaux de transition. De 1996 à 2004, la société Eastmann Chemical Company a confiné un catalyseur à base d'étain dans un sel de phosphonium pour réaliser l'isomérisation du 3,4-époxybutène en 2,5-dihydrofurane avec une productivité de 1400 tonnes par an. Globalement, le procédé mettait en œuvre 3 réacteurs continus mélangés suivi d'un évaporateur et d'un train de distillation [I.11]. De plus un extracteur en continu à contre courant assurait le recyclage du catalyseur. Un autre exemple de catalyse biphasique utilisant un liquide ionique est le procédé dimersol réalisant la dimérisation d'alcène linéaire, typiquement le propène ou le butène. Cette réaction qui conduit aux alcènes branchés est traditionnellement catalysée par un complexe cationique de nickel. Il s'est avéré qu'en utilisant un contre ion aluminate et comme solvant des chloroaluminates la réaction pouvait être menée entre -15°C et 5°C . A ces températures, le catalyseur se situe dans une phase distincte qui peut être facilement recyclée après une simple séparation de phase. De nettes améliorations au niveau de l'activité et la sélectivité sont également observées ce qui a permis de réaliser une extension à des oléfines moins réactives. Enfin, la taille du réacteur a pu être réduite en comparaison avec le procédé en phase Homogène ce qui facilite le contrôle de la réaction. Plusieurs autres procédés utilisent ce concept de solubilité différentielle.

I.1.3.1.3 Biocatalyse

La biocatalyse est une méthode particulièrement attrayante du fait de la grande activité et la grande stéréospécificité des enzymes. En revanche, les enzymes ne sont actifs que sur un nombre limité de substrat qui doivent être soluble en milieu aqueux pour pouvoir être transformé. Dès lors de nombreuses équipes se sont tournées vers l'utilisation d'autres solvants pour effectuer des réactions enzymatiques. Les premiers exemples de biocatalyse dans les liquides ioniques

sont apparus au début des années 2000 et concernait principalement l'utilisation de sels d'ammonium et d'imidazolium. L'intérêt principal au début était tout simplement de remplacer les solvants organiques par d'autres liquides non volatils qu'il serait possible de recycler. Les enzymes sont des objets biologiques dont l'activité est intimement liée à la structure tridimensionnelle [I.12]. En effet, il est fréquent que la transformation fasse intervenir des résidus dans une poche Active qui sont à la fois proches spatialement mais éloignés dans la séquence de la protéine. La conformation est maintenue par de nombreuses interactions inter et intra moléculaires (pont disulfure, liaison hydrogène). Dès lors, l'utilisation de solvants différents, ici les liquides ioniques, peuvent engendrer une dénaturation de la protéine et consécutivement une inactivité de l'enzyme. De manière générale, il s'est avéré que les liquides ioniques ne conduisaient pas systématiquement à la dénaturation des protéines. La présence d'une faible quantité d'eau était souvent nécessaire à l'activité catalytique mais il y a de nombreux cas où l'enzyme fonctionne dans un liquide ionique anhydre [I.13].

I.1.3.2 Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités de dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années [I.14]. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice a été récemment étudiée.

I.1.3.2.1 Extraction liquide – liquide

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide et de micro extraction en phase liquide (LPME) [I.15]. L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Ils ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM, PF₆] et [BMIM, NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent

extractant. De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...). ont réalisé l'extraction des composés Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} dans du $[\text{BMIM}, \text{PF}_6]$ avec de la dithizone comme agent chélatant. Ils ont montré que l'extraction était plus efficace dans le liquide ionique que dans le chloroforme. De plus, il est possible de recycler facilement le liquide ionique par désorption des ions métalliques en faisant varier le pH [I.16]. Les liquides ioniques ont aussi été appliqués pour de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués ou les hydrocarbures polyaromatiques polycycliques (HAP). ont évalué en détail les propriétés du $[\text{BMIM}, \text{PF}_6]$ et ont déterminé le coefficient de distribution $[\text{BMIM}, \text{PF}_6]/\text{eau}$ et $[\text{BMIM}, \text{PF}_6]/\text{heptane}$ de quarante composés différents pH [I.17]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivé d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

I.1.3.2.3 Micro-extraction en phase liquide (LPME)

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont permis de s'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des microextractions sur goutte pendante. On a réalisé une étude de trois liquides ioniques $[\text{C}_n\text{MIM}, \text{PF}_6]$ (avec $n = 4, 6, 8$) comparé avec l'octanol en LPME sur des hydrocarbures polyaromatiques (HAP) [I.18]. Les résultats montrent une amélioration de l'extraction avec les liquides ioniques comparés à l'octanol, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les liquides ioniques à chaînes alkyles plus grandes.

I.1.3.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité, leur grande viscosité et le fait qu'ils soient ininflammables, ont fait de ces composés, des candidats uniques dans la recherche de nouvelles phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse. La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et coll. [I.19]. Mais c'est au cours des années 80 que cet axe de Recherche connu un réel essor par les travaux de l'équipe de Poole. Cependant, les études réalisées avec des liquides ioniques à base de cation alkyl ammonium et alkylphosphonium ont montré des limites telles que leur instabilité thermique et leur fenêtre de température relativement faible à l'état liquide. Plus récemment, l'émergence des liquides ioniques à base de cation imidazolium et pyridinium, a permis, avec succès, de réaliser de nouvelles phases

stationnaires stables avec des sélectivités particulières. Armstrong et coll. ont étudié le comportement chromatographique de plusieurs composés en utilisant le [BMIM, PF₆] et le [BMIM,Cl] comme phase stationnaire. Ils ont observé que ces phases stationnaires possèdent une double nature, c'est-à-dire qu'elles sont capables de séparer les composés non polaires comme une phase apolaire, mais aussi les composés polaires comme une phase polaire. [I.20] De plus, le [BMIM,Cl] interagit plus fortement avec les molécules donneuses – accepteur de proton, comparé au [BMIM, PF₆] qui interagit plus fortement avec les composés non polaires. Ces études ont montré cependant quelques limites propres à ces nouvelles phases stationnaires telles que la température maximum d'utilisation (< 200°C) et la faible efficacité des pics pour certains analytes (alcools, acides). La grande flexibilité des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques selon la nature du cation ou de l'anion, a permis, par la synthèse de nouveaux liquides ioniques, d'aller au-delà de ces limites. Andersen et coll. ont étudié le 1-benzyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate [BEMIM, CF₃SO₃] et le 1-(4-méthoxyphényl)-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate [MPMIM, CF₃SO₃] comme phase stationnaire en GC [I.21]. Ces nouveaux liquides ioniques ont une meilleure stabilité thermique et permettent d'obtenir des profils de pic symétriques tout en conservant cette propriété de double nature au niveau de la sélectivité. De plus, ces nouvelles phases montrent de meilleurs résultats pour des séparations de composé isomères par rapport aux phases stationnaires classiques. Dans leur dernière étude, Andersen et coll. ont obtenu des séparations à des températures supérieures à 250°C avec une haute sélectivité et une haute efficacité sur des colonnes à base de nouveaux liquides ioniques composés de deux cations liés par une chaîne alkyle. Ces phases pourraient être particulièrement attractives pour la GC 2D dans laquelle les propriétés d'orthogonalité et de bonne stabilité thermique sont importantes.

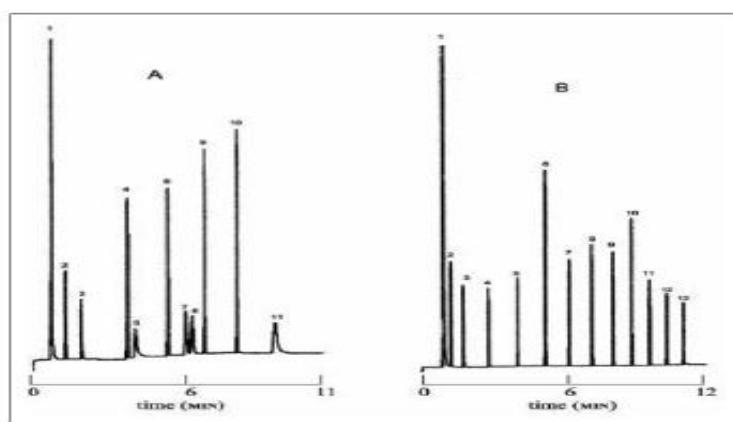


Fig. (1.2) : Double nature de la sélectivité d'une colonne 10-m [BMIM,Tf]

Condition : Température initiale 60°C pour 2 min, rampe de 15°C/min jusqu'à 180°C.

Les séparations chirales sont un axe de recherche très important dans le domaine des sciences séparatives. La très grande solubilité de nombreux sélecteurs chiraux tels que les cyclodextrines dans les liquides ioniques, a permis l'évaluation de nouvelles phases stationnaires chirales en GC à base de liquides ioniques [I.22]. Les liquides ioniques ont aussi été utilisés récemment, comme solvants pour une application utilisant la technique (espace de tête) GC. Notons enfin, l'utilisation de la GC pour la détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans les liquides ioniques.

I.1.3.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC)

Les précurseurs dans l'évaluation des liquides ioniques en chromatographie en phase liquide ont été l'équipe de Poole [I.23]. Ils ont étudié les propriétés des nitrates et des thiocyanates de différents tétraalkylammoniums. Les résultats ont montré que ces liquides ioniques ont des propriétés marquées d'accepteur de protons et une très faible capacité de donneur de protons. Mais les liquides ioniques évalués n'ont pas montré un grand intérêt bien que les nitrates de tétraalkylammonium permettant des modifications de force éluant, les thiocyanates ont présenté des propriétés de corrosion du système chromatographique avec la détérioration des liaisons Si-O-Chaîne alkyle. Le principal inconvénient de l'utilisation des liquides ioniques en LC est leur forte Viscosité. Il faut soit travailler à température très élevée, soit ajouter un co-solvant qui réduit la viscosité à un niveau acceptable pour la LC. Ces cinq dernières années, l'évaluation des liquides ioniques à base de cations imidazolium a été entreprise. Plusieurs liquides ioniques différant par la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium et la nature de l'anion, sur la séparation de quatre dérivés basiques de l'éphédrine [I.23]. L'addition des liquides ioniques à la phase mobile, et donc le masquage des groupements silanol libres qui en résulte, ont eu pour effet de réduire l'élargissement des pics, d'améliorer la symétrie des pics, et d'augmenter la résolution. En 2004, Kaliszan et coll. ont réalisé une autre étude sur la suppression des effets dispersifs des groupements silanol libres en LC par l'addition de [BMIM, BF₄]. L'addition du liquide ionique à la phase mobile à des faibles concentrations (0,5– 1,5% (v/v)) comme agent masquant des groupements silanol libres paraît être plus efficace que les modificateurs classiques (triéthylamine, diméthyl-octylamine et ammoniac). Dans la recherche de la compréhension de nouveaux phénomènes d'interaction, ont tenté d'interpréter les interactions entre des liquides ioniques, additifs de la phase mobile et des analytes de type amine et acide phtalique [I.24]. La nature des interactions est complexe et ne suit pas un comportement général. Un Phénomène de paires d'ions a été supposé pour les composés aminés. Dans le domaine de la Compréhension de ces systèmes d'interaction, Berthod et coll.

ont montré l'importance d'étudier aussi bien les interactions des liquides ioniques avec la phase stationnaire que celles avec les solutés, et de bien différencier les effets du cation et de l'anion [I.25].

I.1.3.3 Electrophorèse capillaire (CE)

La recherche d'un éventuel potentiel des liquides ioniques dans le domaine de l'électrophorèse capillaire date de moins d'une dizaine d'années et n'a été étudié que par un petit nombre d'équipes dans le monde. Il existe actuellement une vingtaine d'articles sur ce sujet qui mettent en évidence de nouveaux systèmes d'interactions dans un large domaine d'applications. Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non volatilité, leur stabilité thermique, et surtout leur faculté à solubiliser des composés organiques et inorganiques, en ont fait des composés d'intérêt en électrophorèse capillaire. Cependant, leur forte viscosité et leur forte conductivité sont les inconvénients majeurs des liquides ioniques et impliquent que ces nouveaux milieux ne peuvent pas être utilisés purs, mais uniquement en tant que composant de l'électrolyte support. La grande solubilité des liquides ioniques dans les solvants organiques et la capacité de certains à être solubles dans l'eau, ont permis une investigation de ces nouveaux milieux en électrophorèse capillaire en milieu aqueux (CE), mais aussi en milieu organique. Dans toutes les applications qui seront citées dans la suite de ce paragraphe, l'utilisation des liquides ioniques dans l'électrolyte support a provoqué une baisse, puis une inversion du flux électroosmotique [I.25]. Ce phénomène est dû à la modification dynamique de la paroi du capillaire, elle-même due aux interactions électrostatiques du cation des liquides ioniques et des groupements silanol de la paroi du capillaire. Yanes et coll. ont montré qu'à une certaine concentration en liquide ionique (90 mM pour le [BMIM, BF₄]), le flux se stabilise ce qui pourrait s'expliquer par une (saturation) complète de la paroi du capillaire [I.26].

I.1.3.4 Spectrométrie de masse

Le MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) est une technique puissante pour la détermination de composé de haute masse moléculaire. La propriété d'ionisation douce de cette technique permet d'obtenir des ions moléculaires intacts. Les propriétés des liquides ioniques tel que leur non-volatilité, leur bon pouvoir solvant et leur forte stabilité thermique ont suscité leur intérêt comme nouvelles matrices pour la spectrométrie de masse MALDI. Le principal avantage des liquides ioniques, comparé aux matrices solides classiques, est leur capacité à dissoudre de façon homogène l'échantillon, permettant donc une très bonne

reproductibilité des (tirs) sur la matrice. Malheureusement, tous les liquides ioniques courants (type imidazolium, Cl^- , PF_6^- , BF_4^-) n'ont pas permis d'obtenir de bons résultats dans ce domaine, leur caractère de base de Lewis (très faible donneur de proton) les rendant incapables de protoner le soluté. Une recherche systématique a été menée avec succès dans le domaine de la synthèse de nouveaux liquides ioniques capables de protoner les solutés. Ces liquides ioniques sont nommés matrices liquide ionique (ILMs). Les applications réalisées avec ces matrices liquides ioniques ont porté sur la quantification et la détermination de masse moléculaire d'oligomères d'ADN, d'oligonucléotides, de peptides et de petites protéines. L'amélioration de la précision due à l'homogénéité de la matrice a permis d'obtenir de bonnes calibrations sur de larges gammes d'étalonnage. En outre, les pentes des droites d'étalonnage sont corrélées à l'inverse de la masse moléculaire des peptides, permettant une possible précision des sensibilités relatives des analytes. Les ILM ont aussi été utilisés pour l'étude de phospholipides afin d'obtenir de meilleures intensité de signal, de plus petites tailles, une meilleure reproductibilité, et une meilleure limite de détection qu'avec une matrice cristalline. Ce nouveau champ d'application permettra dans le futur de réaliser l'étude de réactions enzymatiques directement par MALDI. L'utilisation des liquides ioniques classiques comme solvant en ESI-MS a aussi été évaluée ces dernières années. Dyson et coll. ont mis en jeu des liquides ioniques comme solvant contenant des catalyseurs immobilisés dans le but de les identifier. Cependant, les liquides ioniques peuvent causer de fortes pollutions dans les sources MS.

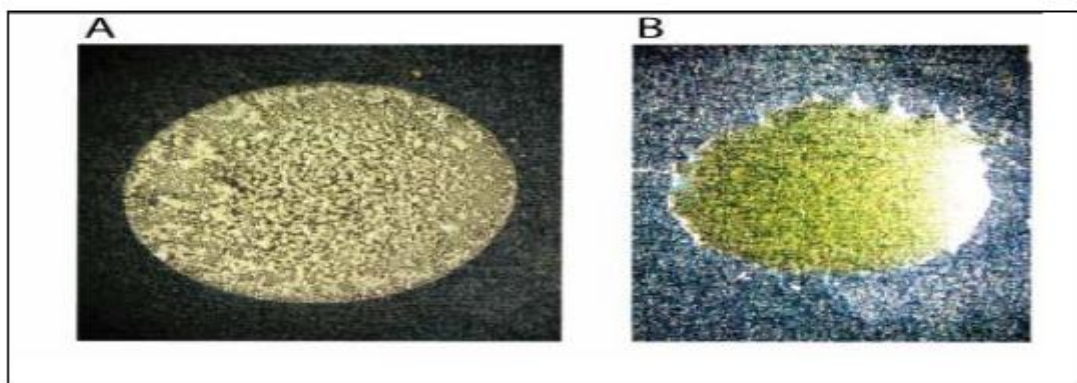


Fig. (1.3) : Photographie (A) d'une matrice solide CHCA (Alpha-Cyano-4 Hydroxy-Cinnamic-Acid) (contenant des cristaux (non homogène) et (B) d'une matrice ILM dans laquelle les analytes sont dissous de façon homogène.

Plus récemment, l'utilisation de liquides ioniques dicationiques (à base de cation imidazolium Et pyrrolidinium) en tant qu'agent d'appariement d'ions dans un couplage chromatographie De paires d'ions-ESI-MS ont permis la détection du perchlorate au niveau du ppt (partie par trillion). De plus, cette approche a réduit au minimum l'interférence venant des autres anions afin d'améliorer la sensibilité.

I.1.3.5 Utilisation comme liquides technologiques

Les liquides ioniques peuvent être utilisés en chimie des polymères comme additifs permettant de disperser plus facilement le catalyseur de polymérisation ou comme additif dans les peintures afin d'améliorer les finitions tout en garantissant un meilleur séchage. Les liquides ioniques sont également utilisés pour dissoudre des polymères naturels tels que la cellulose. Si les efficacités sont gigantesques et le taux de récupération avoisine le 100%, la cellulose ainsi régénérée ne peut plus vraiment être utilisée dans les domaines traditionnels de la papeterie car elle perd sa structure fibreuse. Malgré tout cette application représente potentiellement une application au recyclage de quelques dizaines de milliards de tonnes de cellulose utilisés chaque année. Enfin, Linde a développé récemment un système de piston liquide ou « compresseur ionique » permettant de comprimer des gaz de manière isotherme en utilisant les liquides ioniques comme « pistons liquides ». Cela est rendu possible par la très faible compressibilité des liquides ioniques. Le système pilote mis en place peut produire jusqu'à 500 m³ de gaz comprimé à 250 bar par heure tout en diminuant le nombre de pièces mécaniques en mouvement et en tension par 60. En fin, les applications des liquides ioniques comme fluides technologiques sont multiples. Ils servent de lubrifiants, de matrice pour la spectrométrie de masse, de miroir liquide dans l'espace, d'agent de transport, dans les cellules photovoltaïques, de phase stationnaire en chromatographie, d'agent anti feu dans les polymères. Au final les liquides ioniques ne sont pas une solution miracle, mais en partant sans a priori peuvent conduire à des solutions technologiques originales et très compétitives.

I.2 CONCLUSION

Les liquides ioniques sont des sels fondus, composés d'un cation organique et d'un anion organique ou minéral, qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Les cations et anions sont disponibles sous de nombreuses formes et leurs combinaisons mènent à un nombre infini de liquides ioniques différents.

Depuis plus d'une décennie, l'engouement pour les liquides ioniques ne cesse d'augmenter. Ceci est dû à leurs propriétés physico-chimiques qui, au cours des années, leur ont permis de trouver des applications en tant qu'électrolytes en électrochimie mais surtout en tant que solvant et/ou catalyseur en chimie de synthèse. Grâce à leur non-volatilité et à leur capacité thermique, et leur stabilité thermique, ils sont une alternative très intéressante aux solvants organiques volatils qui ont de nombreux effets néfastes sur l'environnement et sur l'être humain.

BIBLIOGRAPHIE

- [I.1] S. A. Rice et D. A. Mazziotti, *Advances in Chemical Physics*, Volume 134: Reduced-Density-Matrix Mechanics: With Application to Many-Electron Atoms and Molecules, vol. 165. John Wiley & Sons, 2007.
- [I.2] H. Benaïssa et B. Benguella, « Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling », *Environmental Pollution*, vol. 130, n° 2, p. 157–163, 2004.
- [I.3] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2011.
- [I.4] F. Endres, D. MacFarlane, et A. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2008.
- [I.5] R. Naceur, « Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire. », 2014.
- [I.6] S. Essiembre, « Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique », 2005.
- [I.7] É. Jobin, « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non », 2009.
- [I.8] S. Trivedi et S. Pandey, « Fluorescence Quenching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Nitromethane within Ionic Liquid Added Aqueous Anionic Micellar Solution », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 4, p. 1818–1826, 2013.
- [I.9] R. D. Rogers, K. R. Seddon, et S. Volkov, *Green industrial applications of ionic liquids*, vol. 92. Springer Science & Business Media, 2012.
- [I.10] S. Ding, M. Radosz, et Y. Shen, « Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate », *Macromolecules*, vol. 38, n° 14, p. 5921–5928, 2005.
- [I.11] B. Kirchner, *Ionic liquids*, vol. 290. Springer, 2009.
- [I.12] M. Koel, « Ionic liquids in chemical analysis », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 35, n° 3, p. 177–192, 2005.
- [I.13] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1. Wiley Online Library, 2008.
- [I.14] T. Gutel, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants

réaction catalytique », Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.

- [I.15] P. J. Dyson et T. J. Geldbach, *Metal catalysed reactions in ionic liquids*, vol. 29. Springer, 2005.
- [I.16] M. A. BACEIREDO, « Mode de fonctionnement du cobalt dans l'hydroformylation des alcènes catalysée par le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Pyridine/Liquide Ionique », Université Paul Sabatier, 2006.
- [I.17] M. A. BACEIREDO, « Mode de fonctionnement du cobalt dans l'hydroformylation des alcènes catalysée par le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Pyridine/Liquide Ionique », Université Paul Sabatier, 2006.
- [I.18] K. Wilson, « RA Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld. *Green chemistry and catalysis*. Wiley-VCH, 2007, 448 pp; ISBN 978-3-527-30715-9 (Hardcover) », *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 21, n° 11, p. 1002–1002, 2007.
- [I.19] M. G. Bogdanov et W. Kantlehner, « Simple prediction of some physical properties of ionic liquids: the residual volume approach », *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 64, n° 2, p. 215–222, 2009.
- [I.20] P. D. Pham, « Synthèses et utilisations de réactifs à base d'étain supportés sur liquide ionique », Université du Maine, 2009.
- [I.21] S. Zang, D.-W. Fang, J. Li, Y.-Y. Zhang, et S. Yue, « The estimation of physico-chemical properties of ionic liquid N-propylpyridine rheniumate », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 283, n° 1, p. 93–96, 2009.
- [I.22] D. Rooney, J. Jacquemin, et R. Gardas, « Thermophysical properties of ionic liquids », in *Ionic liquids*, Springer, 2009, p. 185–212.
- [I.23] A. M. Simoes, D. E. Tallman, et G. P. Bierwagen, « Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings », *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 8, n° 10, p. B60–B63, 2005.
- [I.24] A. M. Simoes, D. E. Tallman, et G. P. Bierwagen, « Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings », *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 8, n° 10, p. B60–B63, 2005.
- [I.25] J. Harmand, « Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques », Metz, 2008.
- [I.26] Y. Francois, « Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC », Chimie ParisTech, 2006.

CHAPITRE II

**PROPRIETES PHYSICO-
CHIMIQUES DES LIQUIDES
IONIQUES**

II.1 INTRODUCTION

L'appellation liquide ionique s'applique à des composés formés exclusivement d'ions, généralement un cation organique associé à un anion organique ou inorganique, et qui sont liquides à des températures inférieures à 100°C. Contrairement à des sels usuels possédant une structure organisée (cristalline) et donc un Point de fusion élevé, comme NaCl ($T_f = 806^\circ\text{C}$), les liquides ioniques s'apparentent à ce que l'on a appelé des sels fondus. La physico-chimie de ces composés est modulable en fonction du cation et de l'anion. Qui peuvent être choisis parmi un grand nombre d'ions, dont le nombre s'accroît régulièrement. L'emploi des liquides ioniques, en remplacement des solvants organiques usuels, est motivé par cette modularité dans leurs propriétés physico-chimiques, et les plus attractifs pour cet usage sont ceux qui se présentent sous forme liquide à température ambiante (RTILs). Ils se caractérisent, d'une part, par une tension de vapeur très faible, ce qui réduit grandement Les risques lors du stockage et de la manutention et facilite l'extraction des produits de réaction par distillation. D'autre part, ils présentent une importante stabilité thermique, jusqu'à 400°C, et un point de fusion relativement bas, inférieur à -80°C dans certains cas. Ils sont de ce fait utilisables sur une large gamme de température. Par ailleurs, le choix de leurs constituants permet une grande flexibilité en termes de miscibilité et peut amener à un caractère très hydrophile comme totalement hydrophobe.

II.2 STRUCTURE DES LIQUIDES IONIQUES

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment substitués (Figure 2.1). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N, N'-dialkylimidazolium.

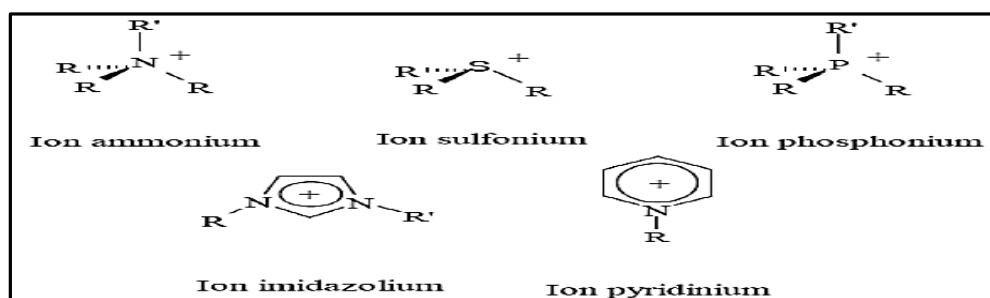


Fig. (2.1) : Exemple de classes de cations des liquides ioniques.

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^- ...), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) (Figure 2.2).

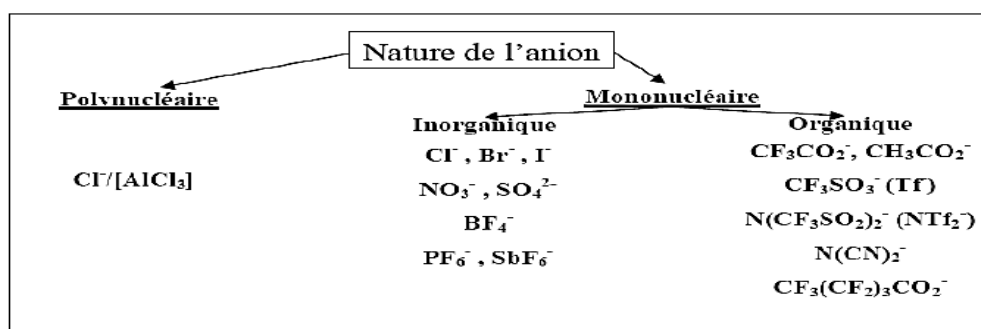


Fig. (2.2) : Quelques exemples d'anions.

II.3 IMPURETES DES LIQUIDES IONIQUES

La pureté d'un liquide ionique est l'un des paramètres les plus importants qui conditionne son utilisation. Le schéma réactionnel général qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés : les sels organiques de départ, les composés volatils, l'eau, les cations alcalins et les ions halogénure [II.1]. La présence de ces impuretés, à différents niveaux, des effets dramatiques sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques.

II.3.1 Les sels organiques de départ et les composés volatils

Les impuretés volatiles dans les liquides ioniques peuvent avoir plusieurs origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction durant la synthèse, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique. Théoriquement, ces impuretés peuvent être facilement éliminées du liquide ionique, non volatil, par évaporation, mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles d'un liquide ionique (à une température et une pression données) sont : la quantité de ces substances volatiles, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide

ionique, la viscosité du liquide ionique, et la surface libre du liquide ionique. Ces impuretés affectent drastiquement les performances des liquides ioniques. Lorsque ces derniers sont utilisés en tant qu'électrolyte pour les batteries, de larges quantités d'impuretés affectent le nombre de transport des espèces incluses dans le système. Des études préalables suggèrent que différents substituant alkyle des cations imidazolium, y compris les isomères, engendrent diverses propriétés des liquides ioniques [II.1]. De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques, mais elle a une limite de détection d'environ 1 % en mole. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont été aussi utilisées. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

II.3.2 Les cations alcalins

Les liquides ioniques peuvent être contaminés par d'autres impuretés issues de la métathèse d'anions, notamment par les sels alcalins qui présentent une solubilité significative dans le liquide ionique formé. Bien que la présence des cations alcalins puisse ne pas altérer le rendement de certaines réactions catalytiques, elle est d'une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du produit. Dans cette optique, il est important de noter que la détection de ces cations dans les liquides ioniques n'est pas aisée en utilisant des techniques traditionnelles telles que la spectroscopie RMN [II.2]. L'analyse de ces cations nécessite des techniques plus spécialisées telles que la Chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire.

II.3.3 L'eau et les ions halogénures

L'eau et les ions halogénures altèrent significativement les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la conductivité et la stabilité thermique [II.3]. La présence d'une contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de l'eau ou d'autres co-solvants la diminue. La présence d'eau dans les liquides ioniques contenant l'anion hexafluorophosphate favorise la dégradation par formation du fluorure d'hydrogène à température élevée ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Comme la plupart des sels organiques sont hygroscopiques, l'eau est un contaminant commun. La teneur en eau est déterminée par la méthode de Karl-Fisher. Si les liquides ioniques sont laissés en contact avec l'air libre, ils peuvent adsorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température. Les ions halogénure sont aussi

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

présents dans plusieurs liquides ioniques préparés par des réactions de métathèse et peuvent être déterminé par potentiomètre au moyen d'une électrode d'argent. Les ions halogénure sont connus par leur coordination aux catalyseurs des métaux de transitions et ceci influence (généralement négativement) le rendement des réactions chimiques. La détermination des impuretés chlorure par chromatographie ionique a été décrite par Villagr.net coll.[II.4]. Pour les liquides ioniques analysés (famille des alkyimidazoliums avec Cl^- , PF_6^- , BF_4^- , Tf^- , NTf_2^-) la limite de quantification des ions chlorure est de l'ordre de 8 ppm [II.5]. Villagran et coll. ont aussi développé une méthode électro analytique pour quantifier des traces de chlorure avec électrode à disque d'argent par voltampérométrie à tension carrée. Cette méthode est la plus sensible, avec une limite de détection de l'ordre de la centaine de ppb dans les liquides ioniques analysés. Un autre travail intéressant a été mené par Berthier et coll. sur la mise au point d'une méthode de détermination des impuretés halogénure dans les liquides ioniques ([BMIM, NTf_2]) par électrophorèse capillaire. Le seuil de détection de la méthode pour les ions chlorure est de l'ordre de 2 ppm [II.6].

II.4 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUE

Les liquides ioniques se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les liquides ioniques présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains liquides ioniques sont complètement non-volatiles jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C). Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituant portés par le cation du liquides ioniques est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les liquides ioniques sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques. Il est apparu que la pureté des liquides ioniques était un paramètre influençant d'une très grande façon les propriétés physico-chimiques. La présence de contaminants tels que l'eau ou/et les ions halogénure, a un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité. Malheureusement, les données concernant la pureté des liquides ioniques ne sont pas systématiquement mentionnées dans la littérature car les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche. Ce manque

de données peut, en grande partie expliquer la grande variabilité des valeurs des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature.

II.4.1 Le point de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corrélérer avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals. Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides Ioniques tirée de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. Ngo et coll. ont montré que le point de fusion de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium. Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf_2^- sont « généralement liquides au-dessus de -30°C à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion. Ngo et coll. ont aussi travaillé sur l'influence de la symétrie du cation (plus particulièrement sur les cations N, N'-alkylméthylimidazolium) sur le point de fusion des liquides ioniques. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et coll., et Chun et coll. ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieures à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

une faible interaction de liaison hydrogène Ngo et al. [II.7]. Etudiant les propriétés thermiques d'une série de liquide ionique à base imidazolium, ont montré que les phénomènes de surfusion n'étaient pas rares, ce qui rend délicate la mesure exacte de la température de fusion. De façon générale, la température de fusion décroît quand l'asymétrie du cation imidazolium augmente. Le tableau (2.1) présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des liquides ioniques à base imidazolium.

Liquide Ionique	Température de fusion (°C)
1-méthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	26
1-éthyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-15
1-isopropyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	16
1-butyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-3
1-hexyl-3-méthylimidazolium NTf ₂	-6
1-éthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11
1,2,3,4,5-méthylimidazolium NTf ₂	118
1,2,3,4,5-méthylimidazolium PF ₆	166
1-butyl-3-méthylimidazolium BF ₄	-80

Tableau (2.1) : Températures de fusion de quelques liquides ioniques [II.7].

II.4.2 La stabilité thermique

Les liquides ioniques sont liquides sur un large domaine de température, qui peut s'étendre sur près de 400°C, tandis que les solvants moléculaires classiques présentent une plage comparativement réduite (eau : de 0 à 100°C; dichlorométhane de -95°C à 40°C). La limite inférieure de ce domaine est caractérisée par la transition solide-liquide. La température associée à cette transition est souvent mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et il est important de noter que tous les liquides ioniques ne cristallisent pas et ne présentent qu'une phase vitreuse. Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieurs à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [II.8]. Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue (PF₆⁻ > NTf₂⁻ ≈ BF₄⁻ > ions halogénure) [II.9] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente. La plupart des liquides ioniques présente une grande stabilité thermique. Par

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

ailleurs, aucune transition d'un état liquide vers un état gazeux n'est observée, la limite supérieure du domaine liquide étant la température de décomposition du liquide ionique Tokuda et al. ont étudié l'influence de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle du cation d'une série de LI à base imidazolium sur la température de décomposition. Pour un même cation C_4mim^+ , la température de décomposition T_d décroît selon l'ordre suivant : $PF_6^- > BF_4^- > Tf_2N^- > Tf^- > CF_3CO_2^- >$ halogénures, en accord avec les résultats de Ngo et al [II.10]. D'autre par, la température de décomposition décroît quand la longueur de la chaîne alkyle du cation C_nmim^+ augmente. Quelques valeurs de T_d sont données dans les tableaux (2.2) et (2.3).

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
C_4mimPF_6	433
C_4mimBF_4	425
C_4mimTf_2N	423
$C_4mimCF_3SO_3$	409
$C_4mim(C_2F_5SO_2)_2N$	402
$C_4mimCF_3CO_2$	176

Tableau (2.2) : Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition.[II.10]

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
C_1mimTf_2N	444
C_3mimTf_2N	439
C_4mimTf_2N	427
C_6mimTf_2N	428
C_8mimTf_2N	425

Tableau (2.3) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition. [II.10]

La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition.

II.4.3 La densité

La plupart des liquides ioniques présente des densités entre 1,2 et 1,5 (à 25°C), cependant certains comme [C₈mimBF₄] ont une densité proche de celle de l'eau (1,08 à 25°C). Ainsi dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, la phase liquide ionique va-t-elle se situer généralement en dessous car sa densité est supérieure à celle de l'eau ou d'une solution aqueuse acide. Néanmoins il est important de connaître l'évolution de cette densité afin de toujours maîtriser la position des phases l'une par rapport à l'autre. Pour un anion donné, la densité du liquide ionique décroît avec l'allongement de la chaîne alkyle latérale du cation imidazolium 13, 15 (tableau 2.4).

N (C _n mim ⁺)	PF ₆ ⁻	Tf ₂ N ⁻
2	Solide	1,519
3	Solide	1,475
4	1,368	1,436
5	1,326	1,403
6	1,292	1,372
7	1,262	1,344
8	1,237	1,320
9	1,212	1,299
10	Solide	1,271

Tableau (2.4) : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquides ioniques à base imidazolium. [II.11]

Pour un même cation, la densité semble décroître avec la masse molaire des anions. On peut ainsi, par la synthèse de divers travaux, définir cet ordre : (C₂F₅SO₂)₂N⁻ > Tf₂N⁻ > PF₆⁻ > Tf⁻ > CF₃CO₂⁻ > BF₄⁻ > Cl⁻ (Figure 2.1)

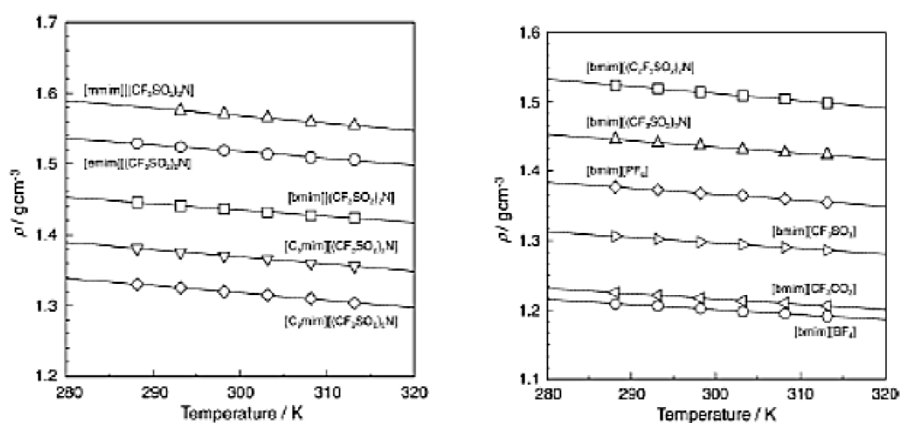


Fig. (2.3): Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique [II.12].

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

Classiquement, une augmentation de la température entraîne une diminution de la densité du liquide ionique, Tokuda et al [II.13] ont montré que cette variation était linéaire sur la plage de température comprise entre 280K et 320K (Figure (2.3)). L'influence des impuretés telles que les ions chlorures a également été étudiée par Seddon et al. Ainsi la présence d'ions chlorures induit une baisse de la densité.

	Densité (g.cm ⁻³)
BMIMPF₆	1.368
BMMIMPF₆	1.363
BMIMBF₄	1.12
BMMIMBF₄	X
EMIMNTf₂	1.519
BMIMNTf₂	1.436
HMIMNTf₂	1.372
OMIMNTf₂	1.320
DMIMNTf₂	1.271
BBIMNTf₂	X
BMMIMNTf₂	1.421

Tableau (2.5) : Densité de quelques Liquides ioniques.

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium Est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³).

II.4.4 La viscosité

Les liquides ioniques sont des liquides très visqueux, environ deux ordres de grandeur de plus que l'eau ou les solvants organiques classiques. Le cation influence principalement la viscosité de par sa chaîne alkyle latérale, et donc par les interactions de type Van Der Waals entre ses chaînes. En effet, la viscosité d'un liquide ionique augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion. Cette tendance est très bien illustrée par les courbes de la figure (2.4) obtenues par Dzyuba et al, confirmées par les résultats obtenus par Tokuda et al. [II.14]. Par sa capacité plus ou moins grande à former des liaisons hydrogène, l'anion peut influencer fortement la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Ainsi les liquides ioniques basés sur les anions PF₆⁻ et BF₄⁻ sont beaucoup plus visqueux que ceux basés sur l'anion NT₂f⁻, très peu basique. Cette tendance est mise en évidence sur la figure (2.5) où on peut voir que les viscosités des liquides ioniques basés sur l'anion PF₆⁻ sont d'un ordre de grandeur supérieur à celles des liquides ioniques basés sur l'anion NT₂f⁻. Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre : Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NO₃⁻ > NT₂f⁻. La température influence également la viscosité.

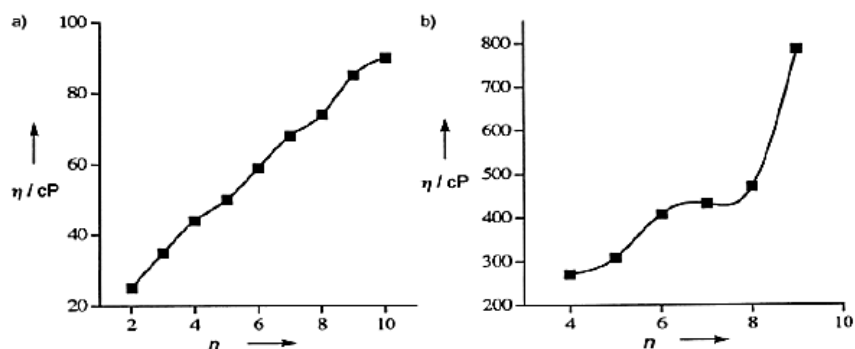


Fig. (2.4) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques -a) C_nmimTf₂N et -b) C_nmimPF₆ à 25°C. [II.15]

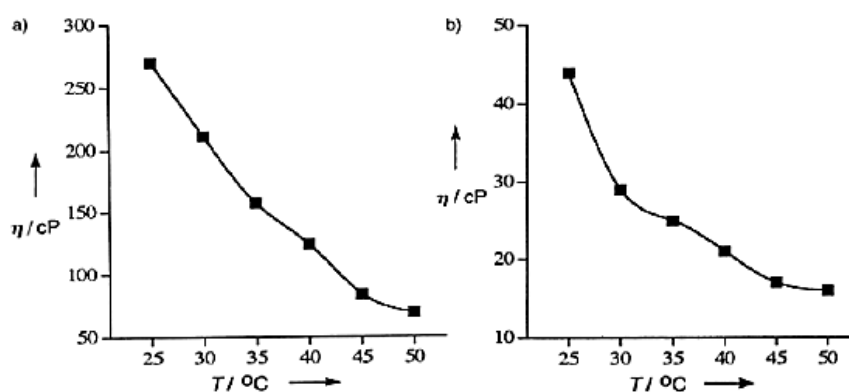


Fig. (2.5) : Influence de la température sur la viscosité de a) C₄mimPF₆ et b) C₄mim NT₂f⁻ [II.16]

Davantage encore que la température, la teneur en eau et en ions chlorure affecte la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Seddon et al n'ont constaté qu'une augmentation de la teneur en eau entraînait une baisse de la viscosité, alors qu'une augmentation de la concentration en ions chlorure fait croître la viscosité [II.17]. Ainsi le liquide ionique [C₄mimTf₂N] anhydre voit sa viscosité diminuée de plus de 30% lorsqu'il est saturé en eau. La viscosité de la plupart des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium reste considérablement plus élevée que celle des solvants moléculaires conventionnels. Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP. Par comparaison, la viscosité de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s). L'importance de l'influence des impuretés sur la viscosité des liquides ioniques est prépondérante. Seddon et coll. ont étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique [BMIM, BF₄] [II.17]. Pour l'exemple, le liquide ionique [BMIM, BF₄] a une viscosité de 154 cP avec 0,01 mol.kg⁻¹ de Cl⁻ et augmente à 201 cP avec 0,5 mol.kg⁻¹ de Cl⁻. Le caractère hygroscopique des liquides ioniques fait qu'ils peuvent absorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température. L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution très importante de la viscosité.

	M (g.mol ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	T _{fus} (°C)	T _g (°C)	T _{dec} (°C)	Viscosité (cP)
BMIMPF ₆	284	1.368	-8	-77	349	257
BMMIMPF ₆	298	1.363	35	X	X	x
BMIMBF ₄	226	1.12	-80	-97 à -71	361-435	92-233
BMMIMBF ₄	240	X	37-40	-68	347-389	243
EMIMNTf ₂	391	1.519	-21	-87 à -78	480	34
BMIMNTf ₂	419	1.436	-6 à -2	-104 à -86	423-439	44-69
HMIMNTf ₂	447	1.372	-6	-84 à -81	X	60
OMIMNTf ₂	475	1.320	X	-84 à -80	X	93
DMIMNTf ₂	453	1.271	-29 à +2	-83	X	95
BBIMNTf ₂	461	X	X	X	X	X
BMMIMNTf ₂	433	1.421	15-20	-82	462	88-97

Tableau (2.6) : Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C [II.18]

Liquide ionique	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Viscosité A 25°C, mPa S	Densité A 25°C, Kg/m ³
[C ₁₀ mim][PF ₆]	34	390	--	--
[C ₈ mim][PF ₆]	-75	416	--	--
[C ₄ mim][PF ₆]	4	390	312	--
[C ₁₀ mim][BF ₄]	-77.5	--	--	--
[C ₈ mim][BF ₄]	--	--	--	--
[C ₄ mim][BF ₄]	-75	407	219	--
[C ₄ mim][bistriflylimide]	-89	402	54.5	1119

Tableau (2.7) : Propriétés quelques liquides ioniques [II.18].

II.4.5 La Conductivité électrique

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10⁻¹.s.m⁻¹. Bonhote et coll [II.19]. rapportent la relation entre la conductivité et différentes Propriétés.

$$\sigma = \frac{yF^2d}{(6\pi N_A M_w \eta) \left[(\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]} \quad (2.1)$$

Ou viscosité (η), masse molaire (M_w), nombre d'Avogadro (N_A), nombre de faraday (F), densité (d), degré de dissociation ($0 < y < 1$), rayon de l'anion et du cation (r_a , r_c respectivement), facteur de micro viscosité corrigée de l'anion et du cation (ξ_a , ξ_c

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

respectivement). Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important. Le modèle de Bonhote et coll. [II.20] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée. Les valeurs de produits de Walden rapportées dans la littérature (Tableau 2.7) varient en fait selon les liquides ioniques dans un rapport allant de 1 à 2. Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [II.21]. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions. Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important. Le modèle de Bonhote et coll. [II.22] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée.

II.5 OPTIMISATION DES LIQUIDES IONIQUES PAR COMBINAISON

D'ANIONS ET CATIONS

Les propriétés des liquides ioniques dépendent de la structure de l'anion et celle du cation. Ces cations sont typiquement grands, volumineux, et asymétrique, ce qui explique les points de fusion. Une des propriétés les plus importantes des liquides ioniques est ce point de fusion qui peut être changé facilement par variation structurelle d'un des ions ou par combinaison des ions différents. Par la combinaison d'anions et cations, il est trouvé que les liquides ioniques tels que $[C_3mimPF_6]$, $[C_4mimBF_4]$, et $[C_4mimTf_2N]$ ont la stabilité thermique excellente pour les applications comme un fluide de transfert et de stockage thermiques [II.23].

II.6 CAPACITE DU STOCKAGE THERMIQUE DES LIQUIDES

IONIQUES

Le liquide ionique $[C_8mimPF_6]$ comme un exemple pour le calcul de la capacité du stockage thermique. La gamme du liquide s'étale entre $(-75^\circ C)$ et $(416^\circ C)$, capacité de la chaleur $2.5 J/kg$, et densité $1400 kg/m^3$. Ces propriétés lui permettent d'être utilisé comme moyen de stockage thermique et fluide caloporteur pour un système solaires. La densité du stockage (E) peut être calculée par l'équation

$$E = \rho C_p (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}) \quad (2.2)$$

$$E = 1400 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 2500 \frac{\text{J}}{\text{Kg K}} \times (390 - 120) \text{K}$$

$$E = 378 \times 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = 378 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$$

Un avantage important des liquides ioniques est que l'anion, le cation, peuvent être synthésés selon les propriétés ciblées. Les combinaisons différentes d'anion et cation, (base de composition de liquide ionique).les propriétés des liquides ioniques leur permettent d'être utilisés comme fluide caloporteur et moyens du stockage thermique, peuvent remplacer les sels fondus et les huiles thermiques [II.24].

Propriétés à 25°C	Huile thermique	Liquide ionique
Densité ρ . Kg/m ³	886.2	1400
Capacité thermique spécifique Cp. J/Kg K.	1907	2500
Maximum température appliquée. °C.	300	416
Densité. MJ/m ³ .	59	378
Conductivité thermique K, W/m K.	0.1891	--
Viscosité dynamique μ . Pa S	0.0105	--

Tableau (2.8) : Propriétés principales d'huile thermique et liquide ionique [C₈mimPF₆]. [II.32]

II.7 MISCIBILITE A L'EAU

La nature de l'anion est un paramètre majeur vis-à-vis de la miscibilité à l'eau et des solvants organiques classiques. Ainsi il est possible de classer les anions en deux catégories [II.25]:- une première classe parmi laquelle les anions les plus étudiés sont PF₆⁻, Tf₂N⁻, BF₄⁻. Le liquide ionique basé sur ces anions est hydrophobe à 25°C.- une seconde classe conduit à des liquides ioniques miscibles à l'eau à 25°C. On peut citer les anions NO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, Br⁻, Cl⁻ Pour les anions BF₄⁻ et CF₃SO₃⁻, associés à des cations imidazolium, l'hydrophobicité du Liquide ionique résultant dépend de la longueur de la chaîne alkyle latérale. Ainsi si elle Comporte strictement plus de 4 carbones, les liquides ioniques contenant ces anions forment des systèmes biphasiques avec l'eau mais sont miscibles à l'eau pour n ≤ 4. Il est ainsi possible de déterminer si un liquide ionique pourra être utilisé pour l'extraction liquide-liquide. Par ailleurs, la plupart des liquides ioniques hydrophobes sont également hygroscopiques. Cette absorption d'eau est illustrée par la figure (2.6) où la teneur en eau de

plusieurs liquides Ioniques est suivie dans le temps. Pour des liquides ioniques à base imidazolium, la proportion d'eau absorbée est évidemment dépendante de l'anion du liquide ionique qui gouverne principalement l'hydrophobicité mais également de la longueur de la chaîne alkyle du cation (tableau 2.9).

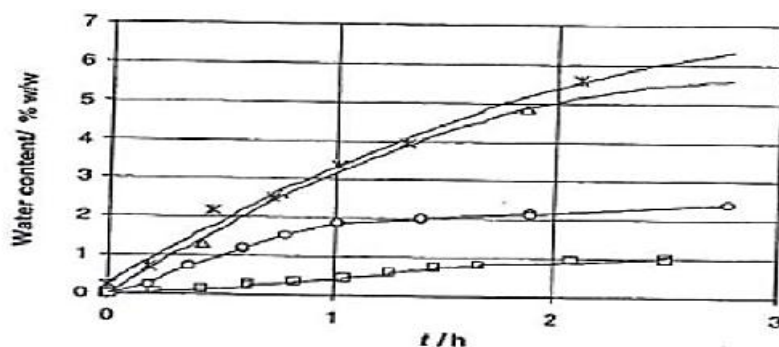


Fig. (2.6) : Absorption d'eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C_8mimNO_3 , \times : C_8mimCl , \circ : C_4mimBF_4 et \square : C_4mimPF_6).

	Liquide ionique en phase aqueuse		Eau en phase liquide ionique	
	% w/w	Fraction molaire	%w/w	Fraction molaire
C_8mimPF_6	$0,7 \pm 0,1$	$3,50 \times 10^{-4}$	$1,3 \pm 0,5$	0,20
C_4mimPF_6	$2,0 \pm 0,3$	$1,29 \times 10^{-3}$	$2,3 \pm 0,2$	0,26
C_8mimBF_4	$1,8 \pm 0,5$	$1,17 \times 10^{-3}$	$10,8 \pm 0,5$	0,63

Tableau (2.9) : Solubilités mutuelles de l'eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiantes [II.26].

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [II.26]. Cammarata et coll. ont trouvé que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^- , Tf^- et NTf_2^- avec des concentrations allant de 0,2 à 1.10^{-3} mol.L⁻¹. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre $PF_6^- < SbF_6^- < BF_4^- < NTf_2^- < ClO_4^- < Tf^- < NO_3^-$.

II.8 SOLUBILITE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

Les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique est supérieure à 7 [II.27] (les alcools, les cétones, le THF, le dichlorométhane...). Ils sont non miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène. L'acétate d'éthyle ($\epsilon_r = 6,0$) apparaît comme le solvant « frontière ».

Liquide ionique		Solvant ^a					
		Eau	MeOH	ACN	THF	EtOAc	Acet
EMIM	PF ₆ ⁻	M	M				M
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	PM	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I			M	M	
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	I	M	M			
BMIM	Cl ⁻	M					
	PF ₆ ⁻	I	M				M
	I ⁻	M					
	CH ₃ SO ₃ ⁻	M		M			M
	BF ₄ ⁻	M	M			M	I
	CF ₃ CO ₂ ⁻				M	M	
	CF ₃ SO ₃ ⁻	I	M	M			
	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁺	I	M	M			

Tableau (2.10) : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques. M = Miscible ; PM = Partiellement miscible ; I = Immiscible MeOH = Méthanol ; ACN = Acétonitrile ; THF = Tétrahydrofurane ; EtOAc = Acétate d'éthyle ; Acet = Acétone. [II.28]

II.9 SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES IONIQUES

La solubilité des gaz dans la plupart des liquides ioniques est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO₂). [II.28]. Le CO₂ et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les liquides ioniques suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les liquides ioniques sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques.

	ΔH (kJ/mol)				ΔS (J/mol.K)			
	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene	BMIMPF ₆	BMIMNTf ₂	Cyclohexane	Benzene
CO ₂	-14.3 ± 0.2	-12.5 ± 0.4	-5.556	-9.337	-47.6 ± 0.7	-41.3 ± 1.4	-18.5	-31.4
C ₂ H ₄	-8.2 ± 0.9	-9.0 ± 2.1		-9.006	-27.2 ± 2.9	-29.9 ± 6.9		-30.2
C ₂ H ₆	-5.9 ± 2.9	-9.8 ± 2.9	-10.974	-9.211	-19.0 ± 9.4	-32.5 ± 9.6	-36.8	-30.9
CH ₄	2.1 ± 5.6		-2.462	-1.277	0.7 ± 18		-8.3	-4.3
O ₂	51.1 ± 12.2	20.6 ± 8.2	0.243	1.712	169 ± 40	67.4 ± 26.9	0.7	5.7
Ar	52.9 ± 11.1		-0.913	1.243	175 ± 37		-3.1	4.1
CO	nondetect		5.192	6.360	nondetect		17.4	21.3
N ₂	nondetect		2.139	4.254	nondetect		7.0	14.2
H ₂	nondetect		0.846	2.659	nondetect		2.7	8.9

Tableau (2.11) : Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF₆ et d'autres solvants organiques. [II.29]

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

Bien que les liquides ioniques forment des systèmes biphasiques avec le CO₂, la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques est relativement importante du fait de son haut moment quadripolaire et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du liquide ionique. La solubilité du CO₂ est contrôlée par la nature de l'anion et ne varie pas linéairement avec la pression. L'utilisation de ce gaz à l'état supercritique est par conséquent envisageable et permet de :

- diminuer la viscosité du système.
- augmenter la solubilité des réactifs.

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H₂), d'oxydation (O₂) et d'hydroformylation (CO et H₂) est très faible ce qui implique l'utilisation de systèmes à haute pression et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces. La solubilité de différents gaz dans les liquides ioniques décrit dans le tableau (2.12), a été estimée par mesure d'absorption.

Constante de Henry (Bar)	Ar	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	C ₂ H ₄
BMIMPF ₆	7310+/-3690	nondetect	53.4+/-0.3	nondetect	7190+/-4190	144+/-2
BMIMBF ₄		nondetect	59.0+/-2.6			
BMIMNTf ₂			33.0+/-0.3		1730+/-560	70+/-4

Tableau (2.12) : Solubilité des gaz dans les liquides ioniques.

Bien que l'étude rapporte une solubilité de l'hydrogène en dessous du seuil de détection à Pression atmosphérique.

	[H ₂] (mM)	Constante de Henry k _H (MPa)
BMIMPF ₆	0.73	6.6x10 ²
BMIMBF ₄	0.86	5.8x10 ²
BMIMNTf ₂	0.77	4.5x10 ²
BMMIMNTf ₂	0.86	3.8x10 ²
Toluene	3.50	2.69x10 ²
Benzene	2.54	4.47x10 ²
Cyclohexane	3.63	2.57x10 ²

Tableau (2.13) : Solubilité de l'hydrogène dans les LI à 0,101MPa (k_H=P(H₂)/X(H₂), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa).

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

Il faut par ailleurs noter que la solubilité de l'hydrogène peut être augmentée en présence de CO₂. L'utilisation des liquides ioniques comme milieux pour la séparation des gaz et leur stockage commence à se développer.

II.10 MELANGE DE DIVERS LIQUIDES IONIQUES POUR OPTIMISER LEURS PROPRIETES

Les liquides ioniques sont des sels fondus, dont la température de fusion est inférieure à 100°C, est plus large que les sels fondus. Les sels fondus sont utilisés actuellement pour les moyens de stockage thermique.

Moyens transfert de chaleur	Point de fusion, °C.	Point d'ébullition, °C.	Note
Na	97.8	892	Inflammable
K	63.7	760	Inflammable
Na K	--	--	Inflammable
Li	180.5	1330	Inflammable
Pb	327.4	1725	T _f >>
Bi	271.3	1560	T _f >>
Hg	-38.4	357	Très toxique
NaNO ₃	306.8	380	Explosif
NaNO ₂	271	320	Toxique
KNO ₃	129	400	Explosif

Tableau (2.14) : Les propriétés des sels fondus et des liquides métaux.

La gamme de la température des sels fondus utilisés actuellement comme moyens de transfert et de stockage thermique.

Sel fondu individuel	Composition 1	Composition 2
NaNO ₃ (307-380°C)	7%	60%
NaNO ₂ (271-320°C)	40%	--
KNO ₃ (129-400°C)	53%	40%

Tableau (2.15) : mélange des sels fondus (avant et après).

Après avoir mélangé de différents sels fondus, peut être augmenté considérablement la Gamme de la température de liquide. Les différents liquides ioniques ont été mélangés pour l'optimisation de la composition. Un liquide ionique qui comprend 50% de [C₄mim BF₄](T_{dec}=407°C) et 50% de [C₆min Tf₂N] (T_{dec}=341°C) a une plus haute température de la décomposition que les liquides ioniques individuels (T_{dec}=427°C après avoir mélangé).L'optimisation en mélangeant de différents liquides ioniques est en cours [II.29].

II.11 RELATION STRUCTURE / PROPRIETES

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques présentent une grande variabilité, fortement liée à leur structure chimique. Ceci est évidemment à relier à la diversité des liquides ioniques en tant que classes de solvants et l'on est en droit de se demander s'il est raisonnable d'espérer tirer des conclusions de portée générale sur les relations structure/propriétés (RSP) dans ces conditions. En l'absence, à moyen terme, d'une bonne maîtrise des RSP, on peut s'attendre à une certaine défection des scientifiques et surtout des industriels pour ces solvants qui pourraient être jugés pléthoriques et « trop compliqués », deux arguments portés actuellement à leur crédit. Dans l'optique d'une compréhension autre qu'empirique des RSP des liquides ioniques, plusieurs approches sont possibles, qui seront brièvement évoquées ici. Des travaux de plus en plus nombreux sont menés utilisant des simulations, des méthodes classiques de calcul ou des techniques de programmes experts [II.30]. L'approche la plus fréquemment utilisée repose sur le seul calcul de la distribution de densité de charge du liquide ionique à partir d'un modèle mathématique standard représentant le champ de force du composé biomoléculaire. Ainsi l'influence de la distribution de la densité de charge du liquide ionique sur diverses propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la densité et la température de fusion a pu être déterminée. Une autre approche se base sur une méthode de contribution de groupe, permettant le calcul notamment du volume molaire, de la densité ainsi que de la capacité thermique des liquides ioniques. Dans tous les cas, ces calculs mènent à des résultats plus ou moins distribués autour des Valeurs expérimentales, on peut signaler la difficulté à construire un modèle satisfaisant pour Les températures de fusion et de décomposition. Les simulations par la méthode Monte Carlo sont limitées intrinsèquement par le fait que le liquide ionique est considéré comme « statique », ainsi la dynamique réelle du système n'est pas prise en compte dans les calculs. Pour cette raison, un intérêt croissant pour de nouvelles études de simulation via la dynamique moléculaire classique se développe grandement, notamment à travers les travaux de Wipff et al [II.30]. Ces travaux portent sur les propriétés de solvation et les phénomènes de complexation d'ions (de cations métalliques) dans les liquides ioniques ou à leur interface avec un autre solvant (eau, dioxyde de carbone, ...). Wipff et al [II.31]. Ont plus récemment commencé les simulations de l'extraction liquide-liquide de cations métalliques par les liquides ioniques. Certaines de ces simulations confrontées aux expériences, ont montré une bonne adéquation. Le programme construit à partir d'une base de données expérimentales une relation structure propriété, en caractérisant les composés par un certain nombre de «

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

descripteurs » de nature variée (densité électronique, connectivité de la molécule, etc...) qui sont mathématiquement reliés à la propriété physico-chimique d'intérêt (viscosité, température de fusion etc.) par une relation purement empirique qui peut être linéaire ou non mais comporte toujours beaucoup de variables. Une fois cette relation établie, elle est appliquée à des molécules conçues au

hasard par un programme de génération aléatoire de molécules. Il reste alors à ordonner les valeurs numériques obtenues et à ne retenir pour la synthèse que les molécules présentant une valeur acceptable de la propriété choisie. Cette approche a déjà été appliquée aux liquides ioniques, notamment pour les températures de fusion mais deux écueils limitent encore l'emploi de ces méthodes :

- d'une part l'absence de base de données suffisamment fournie pour alimenter les programmes experts.
- d'autre part, la difficulté à faire varier à la fois l'anion et le cation du liquide ionique.

II.12 TOXICITE

Peu d'études de toxicité sur les liquides ioniques ont été publiées. Compte tenu du fait que les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants verts, la question de leur toxicité se doit d'être résolue. Ainsi des études systématiques, s'intéressant principalement aux liquides ioniques à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment, qui demandent à être continuées et complétées. Néanmoins, certaines tendances ont déjà pu être dégagées. Ainsi Ranke et al. Démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du liquide ionique, est grande [II.31]. Cette conclusion concorde avec les résultats d'autre étude telle que celle menée par Docherty et al [II.32]. La concentration de produit pour laquelle 50% des cellules ou bactéries sont mortes, ainsi plus cette valeur est basse, plus le produit est toxique). En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques. De plus, l'anion semble n'avoir qu'un effet limité sur la toxicité du liquide ionique. Docherty et al ont également mené une étude sur le potentiel mutagène des liquides ioniques. Ils se sont intéressés à une dizaine de liquides ioniques basés sur l'anion Br⁻ et ont montré à travers un test de Ames qu'aucun de ces liquides ne remplit les trois critères de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) qui permet de classer un produit comme mutagène

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques

[II.32]. La toxicité des liquides ioniques semble donc fortement contrôlée par l'hydrophobicité du Cation (longueur de la chaîne alkyle latérale dans le cas des imidazolium). Ainsi les liquides ioniques à base de l'anion PF_6 n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les liquides ioniques étaient ininflammables. Cependant, la structure des liquides ioniques est similaire à celle des surfactants cationiques, composés connus pour accroître la perméabilité de la membrane des cellules.

II.13 Conclusion

Cette étude bibliographique a souligné les avantages et les limites des liquides ioniques. Les propriétés physico-chimiques, la stabilité thermique, le vaste domaine liquide, l'ininflammabilité et la très faible tension de vapeur en font des milieux propices pour leur utilisation dans les procédés industriels solaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [II.1] S. A. Rice et D. A. Mazziotti, *Advances in Chemical Physics*, Volume 134: *Reduced-Density-Matrix Mechanics: With Application to Many-Electron Atoms and Molecules*, vol. 165. John Wiley & Sons, 2007.
- [II.2] H. BENAÏSSA et B. BENGUELLA, « Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine ».
- [II.3] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2011.
- [II.4] F. Endres, D. MacFarlane, et A. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2008.
- [II.5] H. Hammi, A. M'nif, et R. Rokbani, « Étude de l'évaporation d'une saumure naturelle. Corrélation conductivité-concentrations ioniques (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} Cl^- , SO_4^{2-}) », *Le Journal de Physique IV*, vol. 11, n° PR10, p. Pr10–63, 2001.
- [II.6] R. Naceur, « Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire. », 2014.
- [II.7] R. Naceur, « Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire. », 2014.
- [II.8] S. Essiembre, « Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique », 2005.
- [II.9] É. Jobin, « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non », 2009.
- [II.10] S. Trivedi et S. Pandey, « Fluorescence Quenching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Nitromethane within Ionic Liquid Added Aqueous Anionic Micellar Solution », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 4, p. 1818–1826, 2013.
- [II.11] B. Kirchner, *Ionic liquids*, vol. 290. Springer, 2009.
- [II.12] M. Koel, « Ionic liquids in chemical analysis », *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 35, n° 3, p. 177–192, 2005.
- [II.13] R. D. Rogers et K. R. Seddon, « Ionic liquids(industrial applications for green chemistry) », in *A. C. S. symposium series*, 2002.
- [II.14] P. Wasserscheid et T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, vol. 1. Wiley Online Library, 2008.

- [II.15] S. Ding, J. Tang, M. Radosz, et Y. Shen, « IONIC LIQUID SUPPORTED CATALYST FOR ATRP OF MMA », in ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2005, vol. 229, p. U908–U908.
- [II.16] J. J. Fox, J. L. McHarg, et R. F. Gilmour, « Ionic mechanism of electrical alternans », American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, vol. 282, n° 2, p. H516–H530, 2002.
- [II.17] T. Gutel, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique », Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [II.18] P. J. Dyson et T. J. Geldbach, Metal catalysed reactions in ionic liquids, vol. 29. Springer, 2005.
- [II.19] A. Loupy, Microwaves in Organic Synthesis: Second, Completely Revised and Enlarged Edition, Volume 2. 1-482. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006.
- [II.20] M. A. BACEIREDO, « Mode de fonctionnement du cobalt dans l'hydroformylation des alcènes catalysée par le système $\{[Co_2(CO)_8]/Pyridine/Liquide\ Ionique\}$ », Université Paul Sabatier, 2006.
- [II.21] B. Wu, R. Reddy, et R. Rogers, « Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems », Solar Engineering, p. 445–452, 2001.
- [II.22] Q. Zhou, K. Fitzgerald, P. D. Boyle, et W. A. Henderson, « Phase Behavior and Crystalline Phases of Ionic Liquid-Lithium Salt Mixtures with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salts† », Chemistry of Materials, vol. 22, n° 3, p. 1203–1208, 2009.
- [II.23] A. E. Ayala, L. D. Simoni, Y. Lin, J. F. Brennecke, et M. A. Stadtherr, « Process design using ionic liquids: Physical property modeling », Computer Aided Chemical Engineering, vol. 21, p. 463–468, 2006.
- [II.24] K. Wilson, « RA Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld. Green chemistry and catalysis. Wiley-VCH, 2007, 448 pp; ISBN 978-3-527-30715-9 (Hardcover) », Applied Organometallic Chemistry, vol. 21, n° 11, p. 1002–1002, 2007.
- [II.25] M. G. Bogdanov et W. Kantlehner, « Simple prediction of some physical properties of ionic liquids: the residual volume approach », Zeitschrift für Naturforschung B, vol. 64, n° 2, p. 215–222, 2009.
- [II.26] S. Jeulin, « Synphos et difluorphos: diphosphines chirales par atropoisomérisation. Evaluation des propriétés stériques et électroniques, synthèse d'analogues et applications en catalyse asymétrique », Chimie ParisTech, 2005.

- [II.27] P. D. Pham, « Synthèses et utilisations de réactifs à base d'étain supportés sur liquide ionique », Université du Maine, 2009.
- [II.28] S. Zang, D.-W. Fang, J. Li, Y.-Y. Zhang, et S. Yue, « The estimation of physico-chemical properties of ionic liquid N-propylpyridine rheniumate », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 283, n° 1, p. 93–96, 2009.
- [II.29] A. M. Simoes, D. E. Tallman, et G. P. Bierwagen, « Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings », *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 8, n° 10, p. B60–B63, 2005.
- [II.30] J. Harmand, « Utilisation de la fonction (méth) acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques », Metz, 2008.
- [II.31] Y. Francois, « Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC », Chimie ParisTech, 2006.
- [II.32] K. E. Johnson, « What's an ionic liquid? », *Interface-Electrochemical Society*, vol. 16, n° 1, p. 38–41, 2007.

CHAPITRE III
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

III.1 INTRODUCTION

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essai largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physicochimique pour des finalités de recherche ou de contrôles de qualité. Des techniques d'analyse thermique et de calorimétrie se sont beaucoup développées durant ces dernières vingt années grâce à l'application d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratoires, plus rapides et plus faciles à utiliser du fait du développement de l'électronique et de l'informatique [III.1], tout en permettant la caractérisation des comportements thermiques des matériaux, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques de la transformation ou de la réaction. Donc les techniques d'analyse thermique sont appliquées dans tous les domaines de la science et sont présentées dans le tableau suivant :

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Différentielle (DTA)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse Thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur	Dilatomètre
Thermoluminescence (TL)	Emission de la lumière	Photo détectrice

Tableau (3.1) : Exemple de techniques d'analyse thermique. [III.1]

Les méthodes mentionnées auparavant (TG, DSC et ATD) peuvent fournir des informations concernant la stabilité thermique des matériaux et les changements d'enthalpies pendant la décomposition thermique ou pendant les changements de phase.

III.2 L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle, ou ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

Contrôlée. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon, et un corps de référence inerte durant un programme de montée et/ou de descente en température. Cette mesure est effectuée à l'aide de deux thermocouples, l'un sur l'échantillon, l'autre sur la référence. Elle est sensible à la différence de l'enthalpie de l'échantillon par rapport à l'enthalpie de l'échantillon de référence, ces deux enthalpies étant bien sûr dépendantes de la température [III.2]. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour connaître les transitions et les diagrammes de phases, ou encore la température de fusion, de décomposition, de cristallisation Elle est aujourd'hui plus particulièrement employée pour la caractérisation à haute et Très haute température jusqu'à 2400°C [III.3].

III.2.1 Principe de l'ATD

La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) est très simple, elle consiste à chauffer dans des conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique. Les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de température entre ceux-ci. Les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque échantillon. La température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température. Cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques du corps étudié.

III.2.2 Description de l'appareillage

On peut utiliser des récipients à échantillon de différents types : des tubes de verre ouverts ou scellés, des récipients métalliques ou des creusets résistant à la pression. Pour des mesures [III.4].

1. Enregistreur à deux (2) canaux, 2. Amplificateur courant continu, 3. Four, 4. Résistances chauffantes, 5. Régulateur de température, 6. Thermocouple avec un creuset P pour la substance échantillon, 7. Thermocouple avec un creuset V pour la substance de référence, 8. Thermocouple de la jonction de référence.

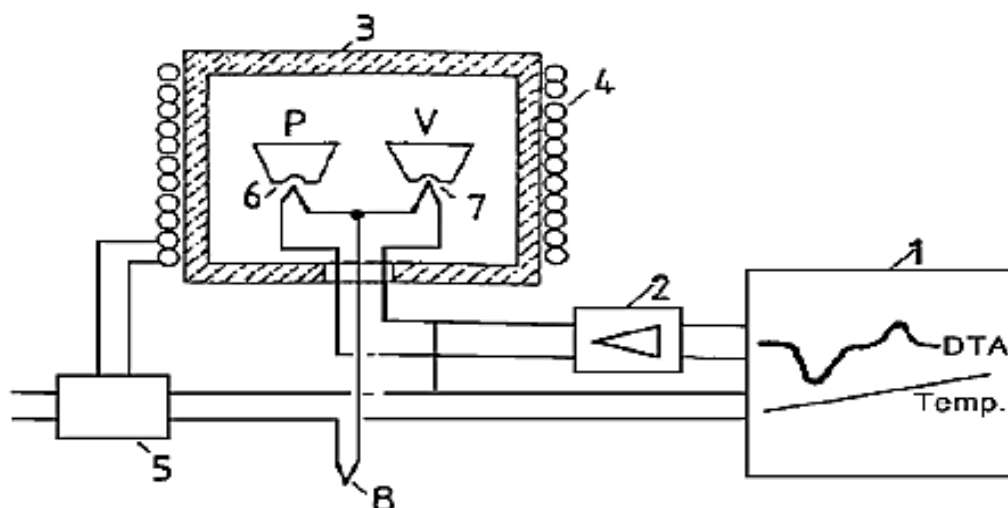


Fig. (3.1) : Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD [III.4].

On choisit une substance de référence inerte qui ne subit aucune modification dans l'intervalle de température utilisé. La conductivité thermique et la capacité calorifique de l'échantillon de référence inerte doivent être à peu près égales à celle de l'échantillon étudié.

III.2.3. Avantages et inconvénients

En comparant avec d'autres méthodes d'analyse thermique, l'ATD présente de nombreux avantages : *Les essais sont rapides (vitesse de montée et de descente en température pouvant être élevées) ; *La masse des échantillons nécessaire pour ce genre d'analyse est souvent faible, quelques milligrammes à quelques grammes suffisent suivant le matériau ; *Les essais peuvent être réalisés dans une gamme de température très étendue. Cependant, l'ATD présente un inconvénient majeur. En effet, il est souvent difficile de déterminer la ligne de base de l'essai ce qui a pour conséquence une mauvaise visualisation des pics pendant les transitions, en particulier pour les calculs de surface (analyse quantitative) [III.5].

III.3. ANALYSE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (CALORIMÉTRIE)

(DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie [III.6]. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1^{er} ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

transformation. Par contre, une transformation de 2^{ème} ordre sera caractérisée par un changement de la capacité calorifique massique C_p .

III.3.1 Principe de la DSC

Cette technique permet de mesurer à pression constante la capacité calorifique massique C_p En fonction de la température .Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux de Chaleur nécessitant la variation de température de deux creuset, l'un vide servant de référence , et l'autre contenant l'échantillon analysé. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon .Le passage de la transition vitreuse de l'ensemble de nos matériaux nécessite un apport d'énergie supplémentaire par rapport à la capsule de référence .Ce passage s'accompagne donc d'une variation ΔC_p de la capacité calorifique [III.7].La DSC est une méthode qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions. Cette méthode est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Elle Permet aussi d'analyser des produits liquides et solides. Cette méthode présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges Dynamiques et la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible, on parle de microcalorimétrie. C'est une méthode découlant de l'ATD. Elle permet de mesurer la différence de flux de Chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température. Contrairement à l'ATD, les échantillons à analyser sont toujours placés dans des cellules fermées [III.8].

On distingue deux types de DSC :

- *La DSC à flux de chaleur,
- * La DSC à pouvoir de compensation.

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites "classiques" par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. Il peut également possible. La méthode DSC est souvent couplée à l' ATD. En effet, ces deux

méthodes sont semblables En de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l'une Contenant un échantillon et l'autre une référence.

III.3.1.a. La DSC à flux de chaleur

Cette méthode permet de mesurer l'échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de température. Cette mesure donne l'intensité de l'échange de chaleur qui est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur ϕ . En DSC, la qualité des mesures est en fonction du matériel utilisé lors des mesures et Notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l'échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

- Les creusets permettent de faire des mesures avec des rampes de températures élevées (montée constante) mais avec des masses de produits très faibles. Ce système suppose par ailleurs que les produits contenus dans les creusets ont une sensibilité par unité de volume élevée.

- Les cylindres ont l'avantage de mettre en œuvre des quantités plus importantes de produits, aussi bien pour l'échantillon que pour la référence ce qui oblige à travailler à de faibles rampes de montée en température et suppose une plus faible sensibilité par unité de volume. La mesure du flux de chaleur peut être faite soit par un thermocouple soit par une couronne de thermocouples.

- Mesure par un thermocouple : deux creusets identiques dans un four sont chauffés selon un gradient de température. Un thermocouple mesure la température de chaque creuset. Si un phénomène thermique a lieu dans un creuset, l'enregistrement de la différence de température permet de la mettre en évidence et l'intégration de la courbe donne la chaleur mise en jeu.- Mesure par une couronne de thermocouples : les creusets sont installés dans deux tubes entourés chacun d'une couronne de thermocouples, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil ($10\mu\text{W}$) [III.9].

III.3.1.b La DSC à pouvoir de compensation

Ce type de DSC appartient à la classe des calorimètres à compensation de chaleur. La chaleur mesurée est, presque totalement, compensée par une énergie électrique, par augmentation ou diminution d'une régulation de quantité de chaleur (en Joules). Cette méthode est fréquemment utilisée pour des appareils fonctionnant en mode isopéribolique. Le système de mesure consiste en deux micro-fours de même composition (alliage en platine iridium),

chacun équipé d'un capteur de température et d'une résistance de chaleur. Les microfours ont des diamètres de près de 9 mm, 6 mm de hauteur et un poids d'approximativement 2 g. Le temps de réception du signal est inférieur à 2 secondes et le bruit du signal est d'environ $2\mu\text{W}$. La puissance maximale de ces fours est de 14 W et la rampe maximale de température peut atteindre 500 Kmin. Les deux fours, thermiquement découplés (séparés l'un de l'autre), sont placés dans des cellules en aluminium maintenues à température constante. L'échelle de température pouvant être mesurée s'étend de $-175\text{ }^\circ\text{C}$ à $+725\text{ }^\circ\text{C}$ [III.10]. Pendant la phase de chauffage, le même pouvoir de chauffe est transmis aux deux fours à l'aide d'un système de contrôle du circuit. La température est constamment régulée dans les deux fours par comparaison avec la température donnée par la rampe de température programmée. La symétrie thermique idéale voudrait que les deux fours soient constamment à la même température.

III.3.2. Description de l'appareillage

Les changements de température (en ATD) ou de flux de chaleur (en DSC) sont la conséquence de transitions ou de réactions endothermiques ($\Delta Q < 0$) ou exothermiques ($\Delta Q > 0$) comme celles déterminées par les changements de phases, fusion, cristallisation, Transitions vitreuses, oxydations, polymérisation, etc. Ces changements sont détectés par une méthode différentielle. la DSC fonctionnent globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

- le domaine de température de l'analyse,
- la possibilité de faire une analyse sous gaz inerte ou sous pression,
- le type de capteur utilisé pour la mesure (capteur plan ou capteur de type CALVET),
- la sensibilité de l'appareil,
- la stabilité de la ligne de base....

En ce qui concerne le type de capteur utilisé pour la mesure de température, il existe des Capteurs dits " capteur plan " et des capteurs dit " capteur CALVET ".

* les capteurs plans sont des capteurs qui sont placés sous les cellules de test (cellule de référence et cellule de l'échantillon). Ils sont parfois en très grand nombre, répartis sur l'ensemble de la surface des cellules.*les capteurs CALVET sont des thermocouples enroulés

autour des cellules de test. La mesure qui est faite avec les capteurs de type Calvet est plus précise puisqu'elle permet de capter près de 90 % du flux de chaleur émis alors que dans le cas de capteurs plan, seuls 40 % du flux sont enregistrés [III.11].

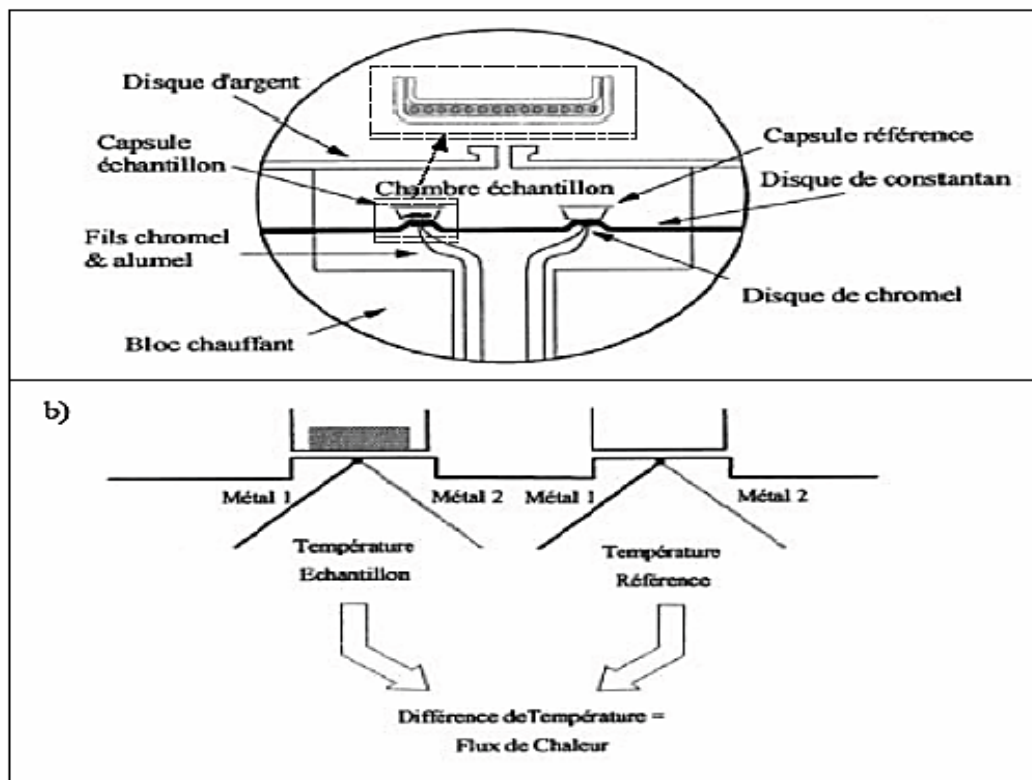


Fig. (3.2) : Schéma de la DSC expliquer a et b [III.11].

III.3.3. Limites de la méthode

La DSC est une méthode qui suscite certaines remarques en termes d'exploitation des paramètres de sécurité, de limites d'étude et d'inconvénients pouvant survenir au cours d'une analyse. En effet :

- Pas de caractéristiques des gaz émis,
- Pas de caractéristiques des vitesses de montée en pression,
- Les températures et chaleurs de décomposition sont très sensibles aux impuretés du milieu.

Il faut toujours se poser la question de la représentativité réelle de ces mesures.

- Certains produits attaquent les cellules : il est souvent nécessaire de prévoir un chemisage en graphite ou des cellules en matériaux spéciaux pour éviter l'apparition de pics non significatifs.

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

- La décomposition auto-catalytique est un phénomène qui peut être visualisé sur une courbe De DSC. Les produits de décomposition catalysent la décomposition. Le phénomène a tendance à s'auto-accélérer même à température constante.
- Les réactions auto-catalytiques telles que les réactions de polymérisation sont identifiables Lors de mesures par gradient de température car elles conduisent à une courbe fortement dissymétrique.
- Les réactions auto-catalytiques peuvent également être étudiées par un essai DSC en mode isotherme, à différentes températures. On mesure ainsi le temps d'induction de la réaction et on trace une courbe en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température. La courbe est une droite si la réaction est auto-catalytique.
- Ces réactions sont dangereuses car elles peuvent survenir après un délai très long à des températures considérées comme acceptables par les méthodes d'études classiques.
- La DSC se limite à l'étude des liquides et solides homogènes pour lesquels il est difficile d'obtenir des informations concernant la production et l'évolution de la pression au cours de la réaction.
- Les quantités mises en œuvre sont très faibles comme c'est le cas en ATD.

D'une manière globale, on peut considérer que l'analyse par DSC est peu coûteuse. Les creusets sont même parfois réutilisables après un bain de soude. Le temps d'analyse est relativement court et leur mise en œuvre relativement simple tout comme l'interprétation des résultats. Bien que les résultats obtenus soient approximatifs, l'analyse par DSC apparaît comme étant une étape préliminaire importante dans l'étude de la stabilité d'un produit.

III.4. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE

III.4.1. Température de fusion, enthalpie de fusion

La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion. L'enthalpie de fusion ΔH_f est l'énergie nécessaire à la fusion et elle est calculée par Intégration du pic DSC en fonction du temps.

III.4.2 La transition vitreuse

La transition vitreuse (“glass transition température”, T_g), est définie comme le passage d’un état vitreux à un état de liquide surfondu, lors du chauffage d’un matériau. Elle n’est pas à proprement parlé une transition thermodynamique en raison de son caractère cinétique. Toutes les propriétés du matériau changent considérablement lors du passage de la transition vitreuse. De nombreux paramètres affectent la température de transition vitreuse, la T_g marque une importante variation de nombreuses propriétés physiques du matériau : propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc. Cette température correspond, au chauffage, au changement réversible de la phase amorphe d’un matériaux d’une forme dure et relativement cassante en une forme visqueuse (vers un comportement fluide)[III.12]. La transformation est réversible au refroidissement. La valeur de la température de transition vitreuse est affectée, parmi d’autres, par les Paramètres suivants :

*La flexibilité des chaînes dans le cas des polymères si la flexibilité diminue, la T_g augmente.

*La masse moléculaire. Si la masse moléculaire augmente, la T_g augmente.

*La cristallinité. Dans la plupart des cas, si la cristallinité augmente, la T_g augmente.

*Les cristallites rigidifient la structure de l’échantillon.

*L’humidité. Si celle-ci augmente, la T_g diminue.

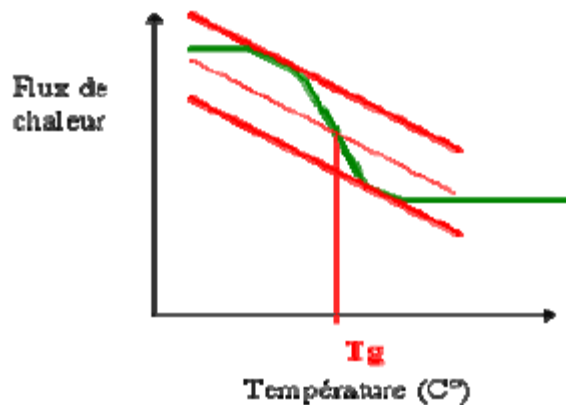


Fig. (3.3) : T_g (la transition vitreuse).

III.4.3 Flux de chaleur

Nous avons besoin de mentionner ici que le flux de chaleur est particulièrement important dans la calorimétrie. Il y a trois formes majeures du flux chaleur: la conduction, la convection, et le rayonnement thermique:

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

1- Dans le cas de la conduction, voyage de la chaleur de la partie plus chaude d'un corps à une partie plus froide, ou si la conduction de la chaleur a lieu entre deux corps, ces corps doivent entrer en contact physique l'un avec l'autre. La conduction chauffe, les enregistrements placent par diffusion, comme les atomes ou molécules données sur partie de leur énergie vibrationnel à leurs voisins [III.13].

2- Dans la convection, la chaleur est transférée d'une surface solide à une matière coulante (comme un gaz ou un liquide).

3- Dans le rayonnement thermique, l'énergie est rayonnée par les surfaces des systèmes dans La forme d'énergie électromagnétique. Pour ce type de transfert de la chaleur, il a lieu habituellement entre surfaces solides. L'intensité et la fréquence de la radiation dépend seulement de la température de la surface du corps. La capacité de chauffe est quantifié par unités de chaleur, " q ", par rapport à l'unité de temps, " t ". La vitesse de chauffe correspond à l'augmentation de température " T " par l'unité de temps " t ".

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{flux de chaleur} \quad (3.1)$$

III.5 ELEMENTS THERMODYNAMIQUE DANS LA DSC

La thermodynamique étudie deux formes de transfert d'énergie: chaleur et travail. La chaleur peut être définie comme transfert d'énergie causé par la différence dans les températures de deux systèmes. Elle est transférée spontanément du système chaud au système froid. C'est une quantité thermodynamique étendue, en signifiant que sa valeur est proportionnelle à la masse du système [III.14]. Le but de la thermodynamique est d'établir le plus important des fonctions de base d'état, de l'énergie interne U, enthalpie H, pression p; volume V, entropie S et capacité de la chaleur C p à pression constante. Dans la thermodynamique, la description de processus réversibles est celle qui est utilisée le plus largement. Cela est appelé la thermodynamique de l'équilibre, parce qu'elle traite des systèmes de l'équilibre. La thermodynamique de l'équilibre négocie avec un processus réversible, et est basé sur les quatre lois suivantes :

- La loi de zeroth de thermodynamique qui introduit le concept de la température.
- La première loi de thermodynamique, aussi connue comme le principe de la conservation de l'énergie qui déclare que le changement d'énergie interne d'un système thermodynamique est

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

égale la différence de la chaleur ajoutée au système et tout le travail fait par le système. L'énergie interne d'un système est une fonction d'état; sa valeur dépend seulement de l'état du système. Donc, l'énergie ne peut pas être créée ou détruite. La première loi peut être exprimée comme :

$$\Delta U = Q + W \quad (3.2)$$

- Où ΔU est le changement dans l'énergie interne, Q est la chaleur, et W est le travail. Les fonctions les plus importantes d'état utilisées dans la DSC sont décrites dans les Subdivisions suivantes.

III.5.1 Chaleur latente

On appelle chaleur latente le changement de phase d'un corps pur la quantité de chaleur L qu'il faut fournir ou soutirer à un corps d'une certaine masse pour la transformer d'une phase en une autre dans des conditions d'équilibre isotherme/isobare. Ainsi donc, expérimentalement l'existence d'une chaleur latente facilite la détection d'un changement de phase. Evidemment, la quantité de chaleur présente lors d'un changement de phase dépend non seulement de la chaleur latente mais aussi de la masse totale de la substance. Les réactions chimiques d'oxydation ou de réduction mettent en jeu de l'énergie, le plus souvent sous forme de chaleur. Lorsqu'une réaction thermochimique dégage de l'énergie la réaction est dite exothermique. Au contraire, si la réaction adsorbe de l'énergie, elle est dite endothermique. La détection de ces chaleurs de réaction ou enthalpies de formation permet d'étudier certains mécanismes d'oxydation, de nitruration, d'hydrolyse, etc.

III.5.2 Capacité calorifique

Une fonction calorifique extrêmement importante d'état dans l'analyse différentiel à balayage est la capacité calorifique à pression constante (C_p) et volume constant (C_v), parce que dans l'absence de réactions chimiques ou transitions de la phase, l'amplitude de la courbe DSC est proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon à pression constante. La capacité calorifique d'une unité de masse d'une matière est appelée chaleur spécifique. Les unités SI pour capacité calorifique sont $J/(K.mol)$ ou $J/(K.kg)$. Il y a deux capacités calorifique :

1- Capacité calorifique à volume constant:

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.3)$$

2- Capacité calorifique à pression constant:

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.4)$$

L'analyse différentielle à balayage détermine toujours C_p , parce que c'est impossible de Garder les échantillons à volume constant quand la température a changé. Quand il y a un C_v peut être calculé de C_p qui utilise :

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.5)$$

III.5.3 Enthalpie

L'équation $dU = dQ$ indique que dans la thermodynamique, l'énergie interne est utilisée comme une fonction d'état qui caractérise le système à volume constant, et aussi quand aucun travail n'est exécuté sur /ou par le système. Gibbs a introduit une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie H .

$$H \equiv U + pV \quad (3.6)$$

Où p est la pression et V le volume.

Donc, l'enthalpie comme une fonction d'état est semblable à l'énergie interne, mais elle Contient une correction pour le travail du volume. Cependant, les changements de volume avec la température pour les solides et les liquides sont petits; par conséquent la différence entre l'enthalpie et l'énergie interne est aussi petite. L'enthalpie est surtout utile pour des processus qui ont lieu à une pression constante.

$$dH = dU + pdV \quad (3.7)$$

$$\Delta H = Q \quad (3.8)$$

Dans la DSC, le changement de l'enthalpie est calculé de la différence de la température entre l'échantillon et la référence. Dans les processus endothermiques (processus avec absorption d'énergie, tel que fusion ou évaporation), l'enthalpie du système augmente, alors que dans les processus de l'exothermique (condensation, cristallisation) l'enthalpie (et l'énergie interne) du système baisse.

III.5.4 Entropie

L'entropie est probablement la fonction la plus importante d'état. Chaque aspect de notre vie est gouverné par l'entropie; c'est la fonction d'état qui caractérise le désordre du système [III.15]. L'entropie a été introduite par Clausius en 1865 (Clausius 1865):

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\partial Q}{dT} \quad (3.9)$$

$$dS \geq \frac{\partial Q}{dT} \quad (3.10)$$

III.5.5 Transition de phase

Au sens thermodynamique, la phase caractérise l'état physique d'une substance chimique déterminée ou d'un mélange homogène de telles substances. Un système homogène est un système dont les propriétés restent identiques en tout point. De cette façon on distingue les phases gazeuses, liquides et solides, et dans le cas de la matière condensée, les modifications allotropiques éventuelles concernant la structure cristalline, magnétique, électrique, etc. Une transition de phase est donc le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance.

- Tous les changements de phase s'accompagnent d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Il faut toujours fournir de la chaleur à un solide pour le fondre ou le sublimer. Inversement, la solidification d'un liquide ou la condensation d'une vapeur dégage de la chaleur. La DSC une technique dans laquelle la différence du taux du flux chaleur dans une substance et une référence est mesurée comme une fonction de température programmée. Il devrait être noté que la même abréviation, DSC, est utilisée pour dénoter la technique (calorimétrie de l'analyse différentielle) et la représentation de l'instrument les dimensions (calorimètre de l'analyse différentiel). Comme Wunderlich (1990) a mentionné, aucun mètre du courant de la chaleur n'existe cela pourrait directement mesurer la chaleur qui coule dans / ou hors de l'échantillon, si autre, indirect les techniques doivent être utilisées pour mesurer la chaleur [III.16]. La calorimétrie de l'analyse différentielle est une de ces techniques; celle il utilise la différence de la température développée entre l'échantillon, et une référence pour le calcul du courant de la chaleur. Un pic exothermique indique que la chaleur sort de l'échantillon, alors qu'un pic endothermique indique la chaleur qui est absorbée pour l'échantillon.

III.5.6 La température de fusion

La chaleur peut permettre aux zones organisées (lamelles, sphérolites) de se former dans un polymère par exemple, mais trop de chaleur peut aussi les détruire. Si nous continuons à chauffer notre matériau au-dessus de T_c , nous atteindrons une autre transition thermique, appelée fusion. Lorsque nous atteignons la température de fusion du matériau, ou T_f , les zones organisées commencent à se disloquer. Lorsque nous atteignons la T_f , il y a une chaleur latente de fusion au même titre qu'il y a une chaleur latente de cristallisation. Pour que les zones organisées du matériau fondent, elles doivent absorber une certaine quantité de chaleur. La fusion est une transition de premier ordre. Cela signifie que lorsque vous atteignez la température de fusion, la température du matériau ne montera pas avant que toutes les zones organisées n'aient fondues. Cela signifie que le petit appareil de chauffage sous le creuset " échantillon " se trouve dans l'obligation de fournir beaucoup de chaleur au matériau pour, d'une part fondre les zones organisées et d'autre part maintenir l'élévation continue de température au même taux que celle de le creuset " référence ". Cet apport de chaleur supplémentaire, nécessaire à la fusion, correspond, sur une mesure par DSC, au creux schématisé ci-dessous :

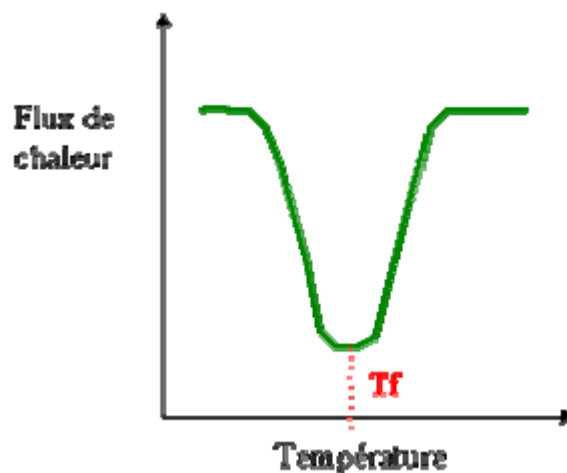


Fig. (3.4) : T_f (Température de fusion).

Nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant la surface de ce creux. Et bien sûr, nous prendrons la température au fond du creux comme température de fusion du matériau T_f . Comme nous devons apporter de l'énergie au matériau pour obtenir sa fusion, nous sommes dans le cas d'une transition, dite " endothermique ".

III.6. LA VISCOSITE

La viscosité des fluides est un paramètre important pour l'environnement, en raison de la pénétration de fluides dans le sol et des effets nocifs qu'ils peuvent avoir éventuellement sur les eaux souterraines. De ce point de vue, la tension de surface, de même que les questions de mouillabilité, de miscibilité ou de solubilité jouent un rôle en plus de la viscosité, si bien qu'en général, il n'est pas suffisant d'examiner seulement la viscosité. Tout liquide de faible viscosité peut avoir un effet sur l'environnement. Plus la viscosité est basse, plus le fluide s'infiltré facilement dans le sol. La viscosité dynamique des liquides la plus basse qu'on puisse trouver à température ambiante est d'environ 0,2 mPa. C'est-à-dire le cinquième de la viscosité de l'eau à 20°C. Il est difficile d'indiquer une limite supérieure de viscosité à partir de laquelle ce paramètre devient moins important pour l'environnement. [III.17] Cependant, les viscosités dynamiques dépassant environ 107 mPas. Sont si élevées que la pénétration dans le sol n'est plus probable. Ce phénomène est une caractéristique de la matière, quel qu'en soit l'état physique : gazeux, liquide ou à la limite solide. Elle intervient fréquemment dans les équations de la mécanique des fluides. Elle traduit, en bref, la résistance d'un fluide à l'écoulement. Tous les liquides, par exemple, sont doués de viscosité et cette propriété modifie l'allure des phénomènes : la viscosité ralentit le mouvement du liquide au voisinage des parois. Les mesures de viscosité peuvent avoir différents objectifs, entre autres :

- La viscosité est une caractéristique importante d'un fluide, et sa connaissance est souvent importante pour le design de réacteurs, le choix de pompes, etc.
- La viscosité est une manifestation des interactions à l'intérieur d'un fluide ; son étude peut permettre de caractériser ces interactions.
- La viscosité dépend aussi de la forme des molécules.

III.6.1 Définition

La viscosité est la propriété que possède une substance fluide d'absorber une contrainte au cours d'une déformation qui est fonction de la vitesse de déformation. De la même façon, la contrainte peut être considérée comme la cause qui détermine une vitesse de déformation. La force de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement D sont reliées par l'équation :

$$\tau = \eta D \quad (3.11)$$

Où η est la viscosité dynamique.

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

Pour les liquides Newtoniens, la viscosité est constante pour toutes les vitesses de cisaillement et ne dépend que de la pression et de la température. Pour les liquides non Newtoniens, la viscosité varie avec la vitesse de cisaillement. Si la viscosité est mesurée avec des viscosimètres capillaires, sans appliquer de pression, la quantité mesurée obtenue est le rapport viscosité dynamique/densité, appelé viscosité cinématique ν .

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.12)$$

	Viscosité dynamique μ ou η (Pa.S)	Viscosité cinématique m^2/s ($\times 10^{-6}$)
Eau (20°C)	10^{-3}	1.006
Air (20°C)	$18.2 \cdot 10^{-6}$	15.1
Glycérine (20°C)	1.49	1180
Benzène (20°C)	$0.625 \cdot 10^{-3}$	0.741
Ethanol (20°C)	$1.20 \cdot 10^{-3}$	1.51
Mercure (20°C)	$1.55 \cdot 10^{-3}$	0.116
CO ₂ (20°C, 1 atm.)	$14.7 \cdot 10^{-6}$	8.03
H ₂ (20°C, 1 atm.)	$8.83 \cdot 10^{-6}$	105

Tableau (3.2) : Quelques valeurs de la viscosité des fluides (à 20°C et à pression atmosphérique normale)

- Importance de la nature du fluide et de l'écoulement.

III.6.1.a. La nature du fluide

Un fluide newtonien ne possède qu'une seule caractéristique rhéologique (Sur un tel graphique la viscosité apparente est égale à la pente de la tangente à la courbe obtenue), la viscosité. Dans les mêmes conditions de température et de pression, ce rapport est constant quel que soit le gradient de vitesse, tant que l'écoulement reste laminaire. La courbe caractéristique est une droite passant par l'origine.

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \tan \alpha \quad (3.13)$$

III.6.1.b. La nature de l'écoulement

La véritable définition de la viscosité implique l'existence de ce qu'on appelle l'écoulement laminaire (ou mieux écoulement lamellaire) dans lequel le mouvement ou mieux le glissement d'une couche du liquide sur l'autre s'effectue sans transfert de matière d'une couche à l'autre la viscosité étant définie comme le frottement entre ces couches. Il y a une certaine vitesse maximum, dite vitesse critique, dont la valeur dépend d'un certains nombres de facteurs (vitesse, viscosité, densité, forme du récipient), au-delà de laquelle le mouvement relatif d'une couche de liquide ne peut pas se faire sans qu'il y ait transfert de matière de l'une à l'autre : au-delà de cette vitesse se trouve l'écoulement turbulent [III.18]. Les molécules ou les particules plus grandes passent alors d'une couche à l'autre et le phénomène absorbe une quantité d'énergie considérable. Il en résulte en définitive qu'une quantité d'énergie beaucoup plus grande que dans le cas d'un écoulement laminaire est nécessaire pour maintenir cet écoulement turbulent L'augmentation de l'énergie nécessaire se reflète par l'existence d'un effort de cisaillement apparent beaucoup plus grand, c'est à dire que la valeur calculée de la viscosité η sera beaucoup plus élevée en écoulement turbulent qu'en écoulement lamellaire.

III.6.2 Influence de la température et de la pression

III.6.2.a. Température

La viscosité dépend fortement de la température. Aussi doit-on toujours, pour conserver un sens à la mesure, préciser la température à laquelle elle a été faite. Dans un liquide, la viscosité décroît rapidement en fonction de la température suivant la loi suivante :

Ou η_0 est la viscosité à 0°C.
$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{1}{1 + \alpha \cdot T + \beta \cdot T^2} \quad (3.14)$$

T (°C)	-42	-36	-25	-20	-15.4	-10.8	-4.2	0	6	15	20	25	30
η (cp)	$6,71$ 10^6	$2,05$ 10^6	$2,62$ 10^5	$1,34$ 10^5	$6,65$ 10^4	$3,55$ 10^4	$1,49$ 10^4	12110	6260	2330	1490	954	629

Tableau (3.3) : Exemple avec l'huile de glycérine

III.6.2.b. Pression

L'action de la pression est inverse. La viscosité dynamique η croît à peu près proportionnellement à la pression, du moins jusque vers 2000 à 3000 atmosphères ; ensuite, elle augmente plus vite. Pour les liquides, la masse volumique ρ étant pratiquement indépendante de la pression, les résultats précédents s'appliquent également à la viscosité cinématique ν . En pratique, on ne tient pas compte de ces variations qui sont petites par rapport à celles dues à la température.

III.7 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Cette constante apparaît par exemple dans la loi de Fourier dont le processus de la conduction de la chaleur est basé sur des observations expérimentales à été proposé par lui en 1807 [III.21]. Dans le milieu cas homogène, la loi de Fourier définit la densité de flux de chaleur ϕ comme étant proportionnelle au gradient de température local ∇T , $\phi = -\lambda(T) \cdot \nabla T$ (3.17) soit : Ou $-\lambda(T)$ est la conductivité thermique on fonction de la température T qui s'exprime en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une Unité de temps sous un gradient de température. La conductivité dépend principalement de :

- La nature du matériau,
- la température.

D'autres paramètres comme l'humidité, la pression interviennent également. D'un point de vue atomique, la conductivité thermique est liée à deux types de comportements :-le mouvement des porteurs des charges, électrons ou trous. L'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. La conductivité thermique est donc liée d'une part à la conductivité électrique (mouvement des porteurs de charge) et d'autre part à la structure même du matériau (vibrations des atomes) [III.22]. Mathématiquement, la conductivité thermique λ peut donc s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_p \quad (3.18)$$

λ_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous)

λ_p est la contribution des vibrations des atomes (phonons).

III.7.1 Mesure de la conductivité thermique

La classification la plus naturelle des méthodes de caractérisation de la matière consiste à considérer 3 grands groupes :-Les méthodes en régime permanent. Les méthodes en régime quasi établi. Les méthodes en régime variable.

III.7.1.1 Les méthodes en régime permanent

Cette première classe de techniques se caractérise par la mesure simultanée d'un flux de Chaleur (constant) traversant l'échantillon et par celle d'une différence de température (fixe) des deux milieux extérieurs. Le modèle et la méthode d'identification sont basés sur un transfert thermique unidirectionnel et stationnaire.- Les méthodes en régime variable : principe général des méthodes en régime variable consiste à déduire directement la Diffusivité de la chaleur dans un matériau soumis à une perturbation thermique contrôlée. La Détection s'effectue soit par la mesure de:-l'émission radiative d'équilibre statique du matériau avec un radiomètre. La modification que celle-ci provoque sur le gaz qui environne l'échantillon. La température de surface de l'échantillon. Ces divers phénomènes peuvent être détectés en face avant ou arrière à l'aide de radiomètre infrarouge ou thermocouple et ceci pour des modes d'excitation variés :- mode modulé (excitation périodique).- mode transitoire (excitation impulsionnelle).-mode aléatoire (excitation aléatoire).La mesure de cette réponse thermique, qui dépend des propriétés optiques et Thermophysiques du matériau permet d'atteindre les caractéristiques thermiques dynamiques du matériau : la diffusivité et/ou l'effusivité. Et ceci avec ou sans contact [III.23].

III.7.1.2 Les méthodes en régime quasi établi

Cette deuxième classe de technique se caractérise par la mesure simultanée d'un flux de chaleur de puissance constante P_0 traversant l'échantillon et d'une température variable avec le temps. La quasi-totalité des modèles font l'hypothèse d'un transfert unidirectionnel (dimensions du milieu supposé grand par rapport à celui de la sonde) et prennent en compte l'élément chauffant, le milieu (de géométrie plane, cylindrique ou sphérique) et l'interface sonde-milieu. La méthode d'identification qui permet d'atteindre un ou plusieurs paramètres s'effectue aux temps longs, ce qui justifie l'appellation de régime quasi établi. La mesure de la variation de la température se fait soit par un couple thermocinétique (méthode du croisillon) soit par la mesure directe de la résistance électrique de l'élément chauffant).En régime quasi établi, deux grandes techniques de mesure sont utilisées suivant le type de matériau: la méthode du fil chaud et la méthode des sondes [III.24].

III.7.1.2.a. La méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est adaptée pour la mesure de la conductivité thermique des liquides et des solides, y compris à haute température et consiste à imposer un flux de chaleur uniforme dans un fil résistif séparant deux échantillons symétriques d'extension 'infinie'. Le demi-plan non représenté est soit symétrique de l'échantillon, soit constitué d'un matériau connu.

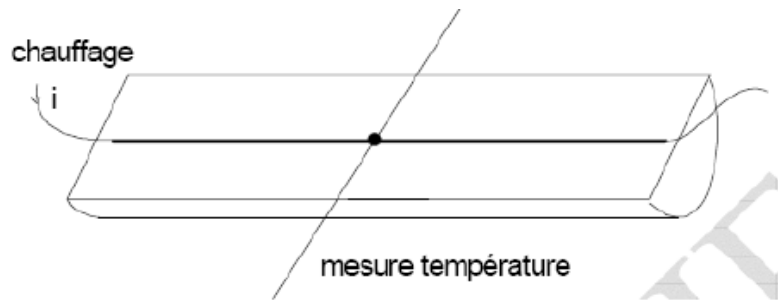


Fig. (3.5) : Principe expérimental du fil chaud.

La réponse en température suit un comportement asymptotique aux temps longs proportionnel à la conductivité thermique λ et au logarithme du temps. La méthode classique aux temps Longs donne l'expression de la température en fonction du temps suivante :

$$\lambda = \frac{P_0}{4\pi l \tan \alpha} \quad (3.19)$$

Avec :

l : Longueur du fil.

P_0 : Puissance (constante) du flux

α : angle déterminé à partir du thermogramme de montée en température

III.7.1.2.b. La méthode des sondes

La méthode des sondes est bien adaptée à la mesure de la conductivité thermique des milieux poreux. Les sondes peuvent se présenter sous forme cylindrique et dans ce cas-là le modèle est strictement celui du fil chaud, elles peuvent aussi se présenter sous forme sphérique mais cela nécessitera l'identification simultanée de trois paramètres sur la partie croissante du thermogramme ce qui rend cette géométrie forcément moins intéressante que la cylindrique. La troisième géométrie est le plan, méthode du plan chaud, et dans ce cas-là, la conductivité sera donnée par la relation :

$$b = \frac{2P_0}{S\sqrt{\pi \tan \alpha}} \quad (3.20)$$

Chapitre III caractérisations physico-chimique des liquides ioniques

Dans la méthode du plan chaud, le thermogramme en face arrière ressemble à celui du fil chaud, sauf que sur l'axe des abscisses on représente la racine carrée du temps : t . Bien que le principe de la méthode soit établi de façon rigoureuse, quelle que soit la géométrie du milieu, certaines conditions expérimentales sont difficiles à atteindre et à respecter en toute rigueur, on peut en énumérer certaines: -Difficulté d'avoir un étalonnage précis du fil chaud pour tous les matériaux. On mesure une température moyenne du fil qui est sensible aux effets bidimensionnels contrairement à la température ponctuelle au milieu du fil [III.25]. -Difficulté d'avoir un alignement parfait des soudures du thermocouple sous peine de mesurer une différence de potentiel due au passage du courant de chauffage. Impossibilité d'avoir aux temps longs (partie linéaire) un thermogramme exempt de toute perturbation due au fait que le milieu est forcément limitée.

III.8. CONCLUSION

Ces groupes de techniques (ATD ; DSC) pour lesquelles une propriété physique d'un échantillon est mesurée en fonction de la température, pendant la mesure le liquide ionique étant soumis à un programme contrôlé en température. Le but de ce chapitre :

1. Acquérir une connaissance de techniques d'analyses thermiques et de leurs applications.
2. Connaître quels sont les effets physiques et chimiques sur un échantillon soumis à un échauffement prolongé et ou programmé.
3. Investiguer et comparer les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.
4. Calibrer un DSC en utilisant de standards pour la mesure des chaleurs spécifiques de fusion.
5. Observer le comportement et identifier les changements de phase des liquides soumis au chauffage contrôlé.
6. Etudier la cinétique de la décomposition thermique des composés.

BIBLIOGRAPHIE

- [III.1] A. Ben Bellabah, « Caractérisation de matériaux par phénomènes thermiques transitoires », Thèse de doctorat, Université Cheikhanta Di op-Dakar, 1996.
- [III.2] F. C. CAVALCANTI, « Caractérisation thermique de produits de l'état liquide à l'état solide », institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.
- [III.3] E. Ayala Bribiesca, « Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle », Résumé, vol. 2, p. 2–3, 2005.
- [III.4] MC Graw- Hill “Dean’s Analytical Chemistry HandBook Second Edition” USA.2004.
- [III.5] J. D. Menczel, L. Judovits, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading, et S. Swier, « Differential scanning calorimetry (DSC) », Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications, p. 7–239, 2009.
- [III.6] SIEFFERMANN (G.) et SUSINI (J.) « Appareil d'analyse thermique différentielle réalisa a la Section de Pédologie de l'I.R.CAM. », p.103-109.International Symposium on thermal Analysis - 1965 - Northern polytechnic, London.
- [III.7] « Notice TPA Analyses Thermiques » Travaux pratiques avancés Analyses thermiques Section de physique . S.C. Sandu-2004.
- [III.8] Belamri Zehira. « Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ».Mémoire de Magister. Universite Mentouri-Constantine.04/2008.
- [III.9] L. Chaabane-Dammak, « Étude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures », Paris 12, 2007.
- [III.10]N. Bouchonneau, « Etude du comportement des systèmes d'isolation thermique pour les grandes profondeurs d'eau », IFP Paris, 2007.
- [III.11]S. Ringuette, Etudes des triglycerides et de leurs melanges par calorimetrie et diffraction des rayons X. Universite Laval, 2001.
- [III.12]M. Fermigier, « Hydrodynamique physique », Problèmes résolus avec rappels de cours, collectionsciences sup. physique, edition Dunod, 1999.
- [III.13]E. Peronnet, « Identification expérimentale du comportement d'un fuselage composite: détection de défauts par mesures de champs », 2012.

- [III.14] L. Brillouin, « La viscosité des liquides et son interprétation théorique », Journal de Physique et le Radium, vol. 3, n° 9, p. 326–340, 1922.
- [III.15] J. Nicolas et J.-L. Vassel, « Modélisation des échanges thermiques et de la circulation d'air dans un lit bactérien », Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 3, n° 3, p. 303–324, 1990.
- [III.16] Gorlier Philippe & Germain Gabriel. « La viscosité et sa mesure ». TIPE 1998.
- [III.17] Instructions d'utilisation -Manuel No. M/98-350 « Viscosimètre Numérique Brookfield Modèle DV-E ». Spécialiste de la mesure et du contrôle de viscosité Brookfield engineering laboratories, INC.240 Cushing Street, Stoughton,USA.
- [III.18] H. E. Robleh, « Modélisation numérique des écoulements pulmonaires », Université de Strasbourg, 2012.
- [III.19] BOUKHARI Ali. « Etude de L'instabilité Hydrodynamique des Ecoulements Tournants ».Thèse de Magister. Université Mentouri-Constantine.07/2006.
- [III.20] Elise Bourdin, Julie Charmasson, Julien Baglio. « Mesure de viscosités par relaxation d'anisotropie dans un Ferrofluide ». 'Ecole Normale Supérieure de Cachan Université Pierre et Marie Curie. février 2007.
- [III.21] R. Rotheron, Particulate-filled polymer composites. iSmithers Rapra Publishing, 2003.
- [III.22] Association universitaire CIBAC « Techniques d'analyse Aspects Théoriques de la Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (H.P.L.C.) » Département Génie Biologique.Paris.
- [III.23] B. Djelloul et A. Salim, « Radiométrie photothermique sous excitation aléatoire: application à la mesure de propriétés thermophysiques », Reims, 2008.
- [III.24] W.-P. Pan et L. Judovits, « Techniques in Thermal Analysis: Hyphenated Techniques, Thermal Analysis of the Surface, and Fast Rate Analysis », 2007.
- [III.25] P. P. Dee, N. R. Choudhury, et N. K. Dutta, Thermal analysis of rubbers and rubbery materials. Smithers Rapra, 2010.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude des propriétés thermiques et diélectriques des liquides ioniques binaires, nous allons présenter la variation de flux de la chaleur en fonction de la température pour différents échantillons tel que chlorure 1-(hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium et chlorure 1-(4-Vinylbenzyl)3-méthylimidazolium, et Chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazolium dans notre étude nous déterminons les différentes températures qui séparent les différentes transitions de phases tel que la température de fusion qui est par définition une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. Nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant la surface de ce creux. et la température de la transition vitreuse qui est définie comme le passage d'un état vitreux à un état liquide surfondu, lors du chauffage d'un matériau. et la température de cristallisation. Dans les processus endothermiques (processus avec absorption d'énergie, tel que fusion), l'enthalpie du système augmente, alors que dans les processus exothermiques (condensation, cristallisation) l'enthalpie (et l'énergie interne) du système baisse.

IV.2 Définitions des échantillons :

IV.2.1 Synthèse du chlorure 1-(hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium [EtOHVIM]⁺ [Cl]⁻

Un mélange de 2 chloroéthanol (0,67 mL, 10 mmol) et de 1-vinylimidazole (0,9 mmol 10 mL) a été chauffé pendant 24 h à 70 ° C, Le produit brut, a été lavé avec Et₂O (3 x 80 ml) et du dichlorométhane (3 x 80 ml) et séché sous pression réduite pendant 10 h. (Figure.1) On obtient un liquide visqueux de couleur marron.

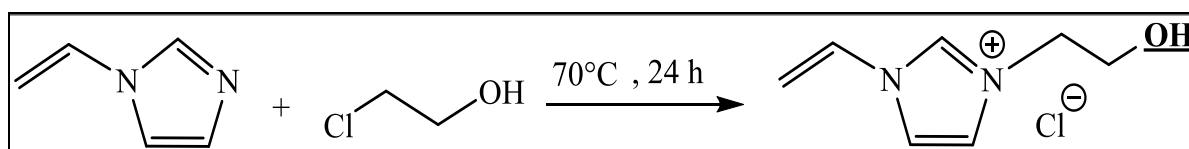


Figure. (4.1) : Réaction de quaternisation d'amine.

IV.2.2 Synthèse du chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-méthylimidazolium [VBMIM⁺][Cl⁻]

Un mélange de chlorure de 4-Vinylbenzyl (1,4 mL, 10 mmol) et de 1-méthylimidazole (0.79 mL 10mmol) a été chauffé pendant 12 h à 70 ° C, Le produit brut, a été lavé avec Et₂O (3 x 80 ml) et séché sous pression réduite pendant 10 h. (Figure.2) Un solide de couleur jaune est obtenu.

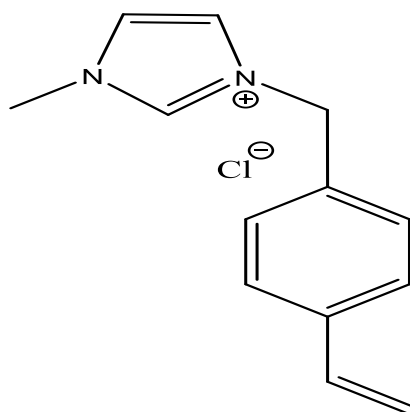


Figure. (4.2) : chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-méthylimidazolium.

IV.2.3 Synthèse de dihydrogénophosphate de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazolium(DHPHMIM)

Un mélange de chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthylimidazolium (5 g, 0.0252mol) et de l'acide ortho_ phosphorique (08 ml, 0.062 mol) dans 20 ml d'acétonitrile est agité pendant 24 heures à température ambiante et à l'abri de l'air. Le brut est concentré à l'évaporateur rotatif sous pression réduite, puis le résidu d'évaporation est séché sous pression réduite pendant 3 heures à 25°C puis stocké sous atmosphère inerte.

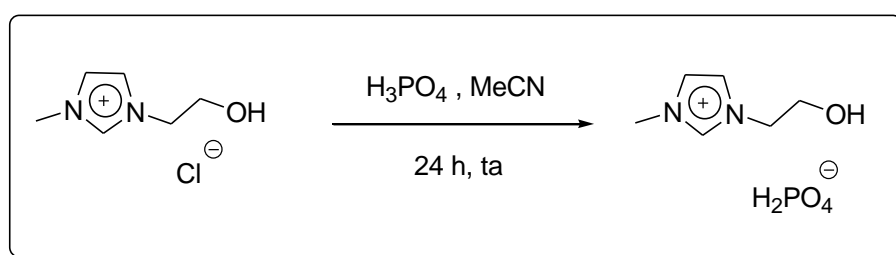


Figure. (4.3) : Réaction de métathèse anionique.

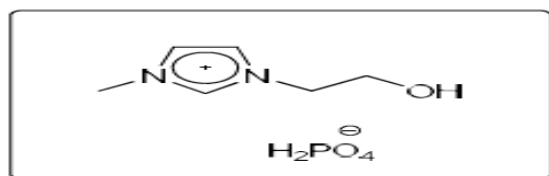


Figure. (4.4) : Chlorure de 3-(2-hydroxyéthyl)-1-méthylimidazolium.

IV.3 Mesures de DSC

IV.3.1 le liquide ionique :[EtOHVIM]⁺ [Cl]⁻

Des mesures de DSC ont été effectués sur un échantillon de [EtOHVIM]⁺ [Cl]⁻ De la température ambiante à 50 °c avec vitesse de chauffage de 10 k/min on obtient la courbe de la figure IV.5.

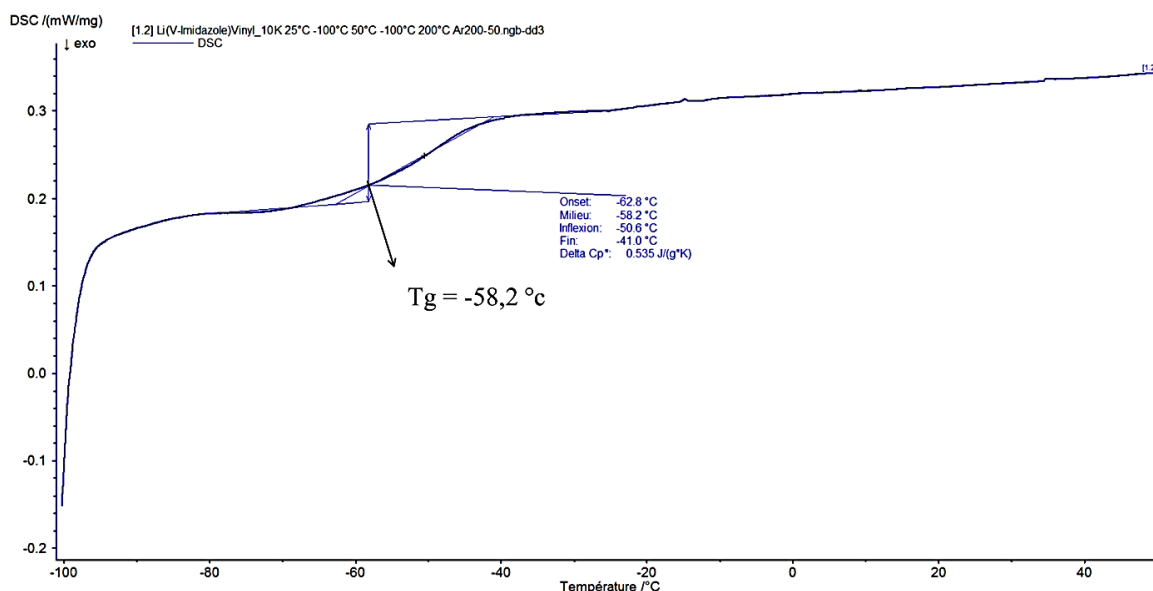


Figure. (4.5) : la courbe d'analyse thermique parla DSC de 1^{er} chauffe [EtOHVIM]⁺ [Cl]⁻.

Analyse de la courbe de DSC : grâce à l'analyse DSC, on peut faire les analyses suivantes :

- Identification de liquide par comparaison du thermogramme avec ceux d'une base de données.
- mesure de chaleur de changement d'état ΔH (air de la déflexion).
- la température de vitreuse (T_g).
- la température de fusion (T_f).

- la température de décomposition ($T_{\text{déc}}$).
- réaction chimique (la stabilité thermique).

Les équations suivantes ont été utilisées pour faire de telles analyses :

-la vitesse d'échauffement :

$$v = \frac{\partial T}{\partial t} \dots (4.1)$$

-Mesure de l'enthalpie:

$$\Delta H = \Delta \frac{\partial Q}{\partial t} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{éch}} - \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{ref}} \dots (4.2)$$

- Grandeurs recherchées :

*Capacité calorifique C_p et l'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état :

$$C_p^{\text{éch}} = \frac{\partial Q^{\text{éch}}}{\partial T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) - C_p^{\text{ref}} \dots (4.3)$$

$$\Delta H^{\text{éch}} = \int_{\text{pic}} \Delta \frac{\partial Q}{\partial t} dt + C_p^{\text{ref}} \Delta T \dots (4.4)$$

*la température de la transition vitreuse $T_g = -58.2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

La courbe représente la variation de flux de chaleur en fonction de la température

(-100 à 50) $^\circ\text{C}$ de 1^{ère} chauffe avec une vitesse de chauffage (10k/min) pour le liquide ionique chlorure 1- (hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium. D'après la variation de notre courbe on distingue qu'en mode exothermique, on peut déterminer la valeur de la température de transition vitreuse qui est égale dans notre cas à : $T_g = -58.2 \text{ } ^\circ\text{C}$

De la température -100 $^\circ\text{C}$ à 50 $^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de 10 k/min on obtient la courbe de DSC suivante :

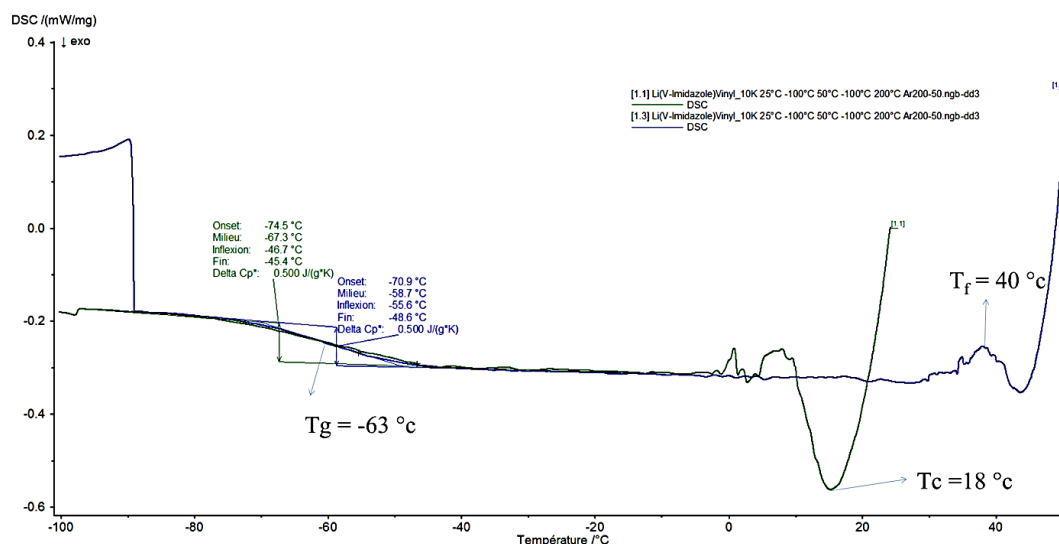


Figure. (4.6) : la courbe d'analyse thermique parla DSC de [EtOHVIM]⁺ [Cl]⁻.

*1^{er} cas : refroidissement

D'après la courbe on a déterminé les températures caractéristiques suivantes :

- La température de la transition vitreuse T_g = -63 °C.
- la température de cristallisation T_c = 18 °C.

Cette courbe illustre la variation de flux de chaleur en fonction de la température (de -100 à 50)°C pour un liquide ionique d'après la variation de courbe on distingue qu'exothermique, la courbe de la couleur vert représente le refroidissement de liquide ionique chlorure 1-(hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium on peut également déterminer la valeur de la température de transition vitreuse (glass transition température) qui est égale T_g = -63°C'est le passage d'un état vitreux a un état de liquide surfondu lors du chauffage d'un matériau, et on peut

Également déterminer la température de cristallisation T_c = 18 °C.

*2^{eme} cas échauffement :

la courbe de la couleur bleu représente l'échauffement de liquide ioniquechlorure1-(hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium, on peut également déterminer la valeur de la température de transition vitreuse (glass transition température) qui est égale T_g = -63°Cet on peut également déterminer la température décomposition de liquide T_{dec} = 38 °C, et la température de fusionT_f = 40 °C,La fusion est une transition endothermique qui, au

chauffage, fait passer un matériau d'un état solide à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion.

*La température -100°C à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 10 k/min.

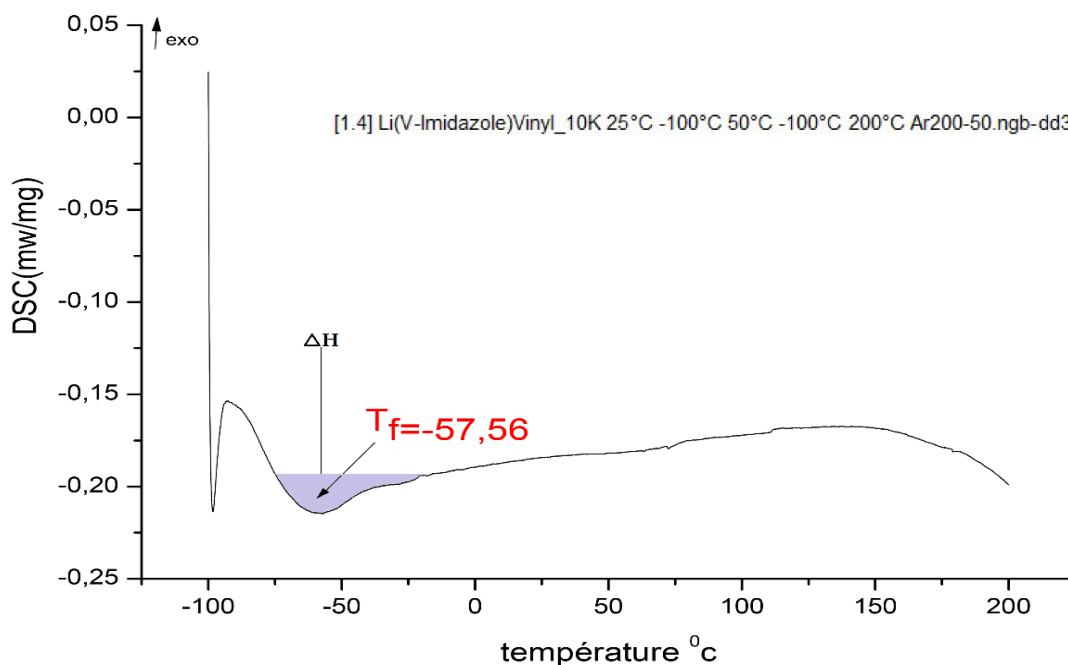


Figure. (4.7) : l'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [EtOHVIM]⁺ [Cl⁻].

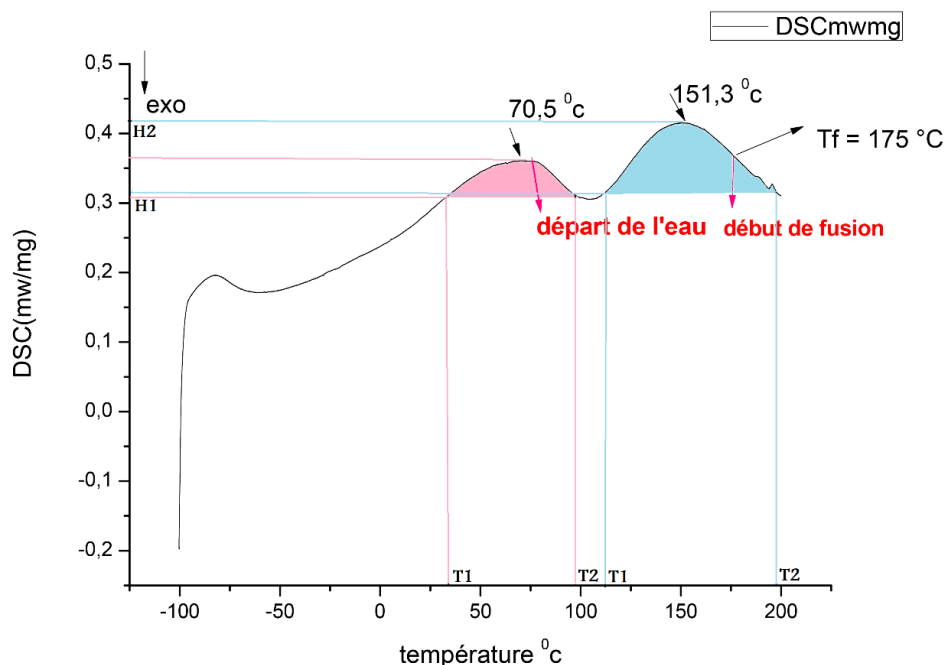
D'après la courbe, on détermine les caractéristiques suivantes :

- la température de fusion qui est égale $T_f = -57.56$ °C.
- L'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état (fusion) $\Delta H = -0.48$ j/g.

Cette courbe illustre la variation de flux de chaleur en fonction de la température pour le liquide ionique chlorure 1- (hydroxyéthyl) -3-vinylimidazolium. D'après la variation de la courbe on distingue qu'en exothermique, la fusion est une transition endothermique, on peut également déterminer la valeur de la température de fusion qui est égale $T_f = -57.56$ °C. Nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant la surface du creux qui est égale $\Delta H = -0.48$ j/g.

IV.3.2 le liquide ionique : [VBMIM⁺] [CL⁻]

De la température -100°C à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 10 k/min on obtient la courbe de DSC suivante :



Figure(4.8) : l'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [VBMIM⁺] [CL⁻].

D'après la courbe, on détermine les caractéristiques suivantes :

- la température de fusion qui est égale $T_f = 175^\circ\text{C}$.
- L'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état (fusion) $\Delta H = 3.68\text{J/g}$.
- L'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état (d'écart de l'eau) $\Delta H = 0.43\text{J/g}$.

Cette courbe illustre la variation de flux de chaleur en fonction de la température pour le liquide ionique chlorure 1-(4-Vinylbenzyl) 3-méthylimidazolium. D'après la variation de la courbe on distingue qu'en exothermique, la fusion est une transition endothermique, on peut également déterminer la valeur de la température de fusion qui est égale $T_f = 175^\circ\text{C}$. Nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant la surface du creux qui est égale $\Delta H = 3.68\text{J/g}$ et la surface de pic de d'écart de l'eau qui est égale $\Delta H = 0.43\text{J/g}$.

IV.3.3 le liquide ionique dihydrogénophosphate de 1-(hydroxyéthyl)-3 méthylimidazolium [DHPHMIM]

De la température -100°C à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10 K/min on obtient la courbe de DSC suivante :

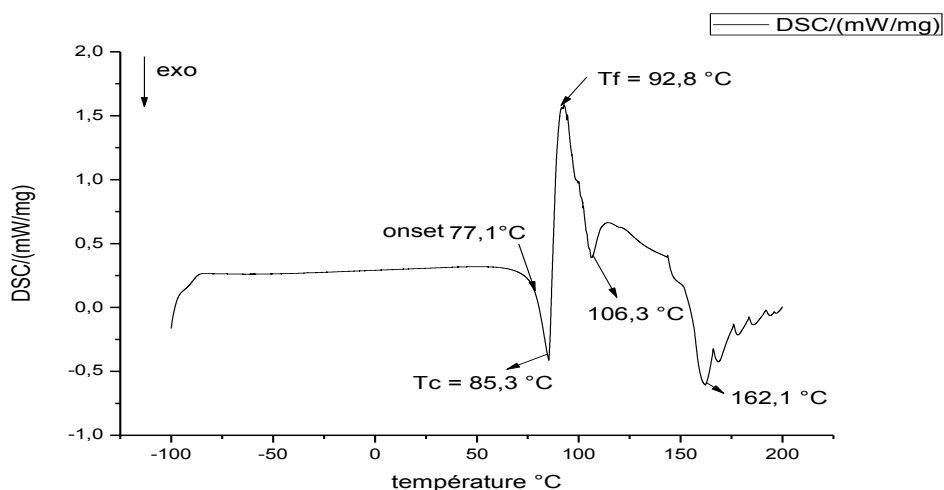


Figure. (4.9) : la courbe d'analyse thermique par la DSC de [DHPHMIM].

D'après la courbe, on détermine les caractéristiques suivantes :

- La température caractéristique T_c (onset) qui est égale $T_c = 77.1^{\circ}\text{C}$.
- La température de décomposition $T_{\text{déc}} = 90^{\circ}\text{C}$.
- La température de cristallisation $T_c = 85.3^{\circ}\text{C}$.
- La température de fusion $T_f = 92.8^{\circ}\text{C}$.

IV.4.Mesures diélectriques

IV.4.1 le liquide ionique chlorure 1-(hydroxyéthyl)-3vinylimidazolium ([ETOHVIM]⁺ [Cl]⁻) :

La figure IV.10 représente la variation de la capacité d'un condensateur plan dont le diélectrique est le liquide ionique étudié. Le diamètre des électrodes est de 13mm et l'épaisseur de 0,18 mm. La courbe montre une augmentation de la capacité en fonction de la fréquence et de la température jusqu'à un maximum non définis sur la courbe. L'évolution

de la permittivité en fonction de la température est obtenue par le rapport entre la capacité C et la capacité à vide Co (voir figure IV.11).

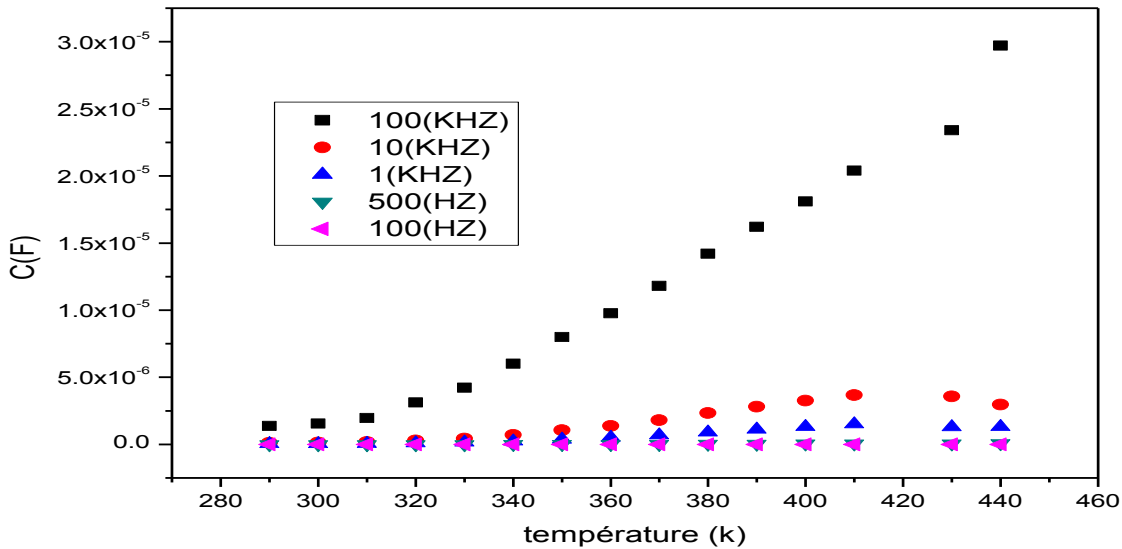


Figure. (4.10) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences du ([ETOHVIM]⁺ [Cl]⁻).

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \dots\dots (4.5)$$

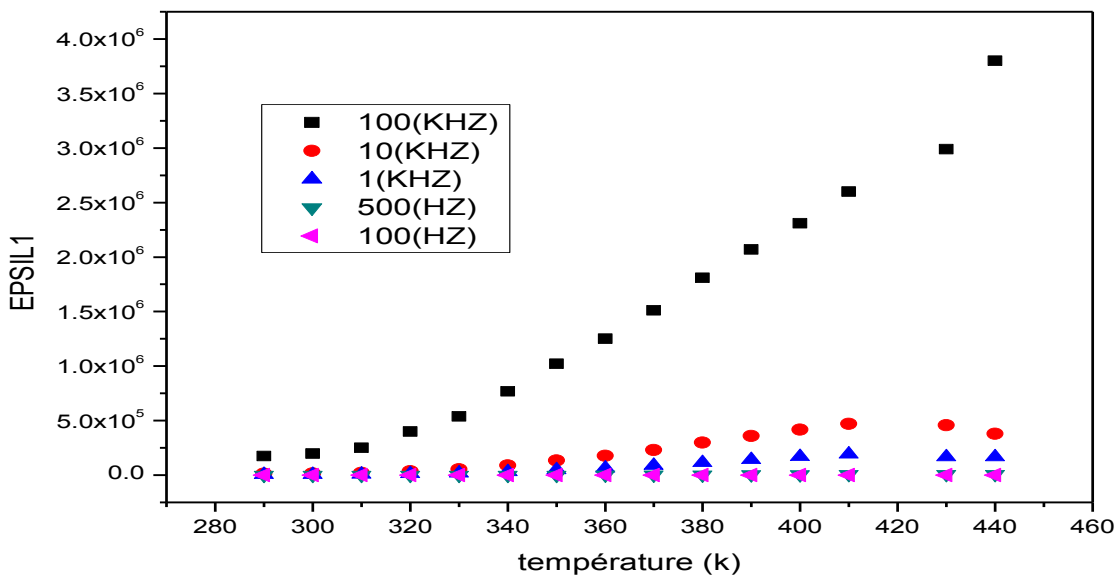


Figure. (4.11) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences ([ETOHVIM]⁺ [Cl]⁻).

La figure IV.12 représente la variation de la conductance G (inverse de la résistance de fuite Rp) du même condensateur précédent. On remarque que cette conductance augmente avec la température et diminue avec la fréquence ce qui est normale du point vue phénoménologique.

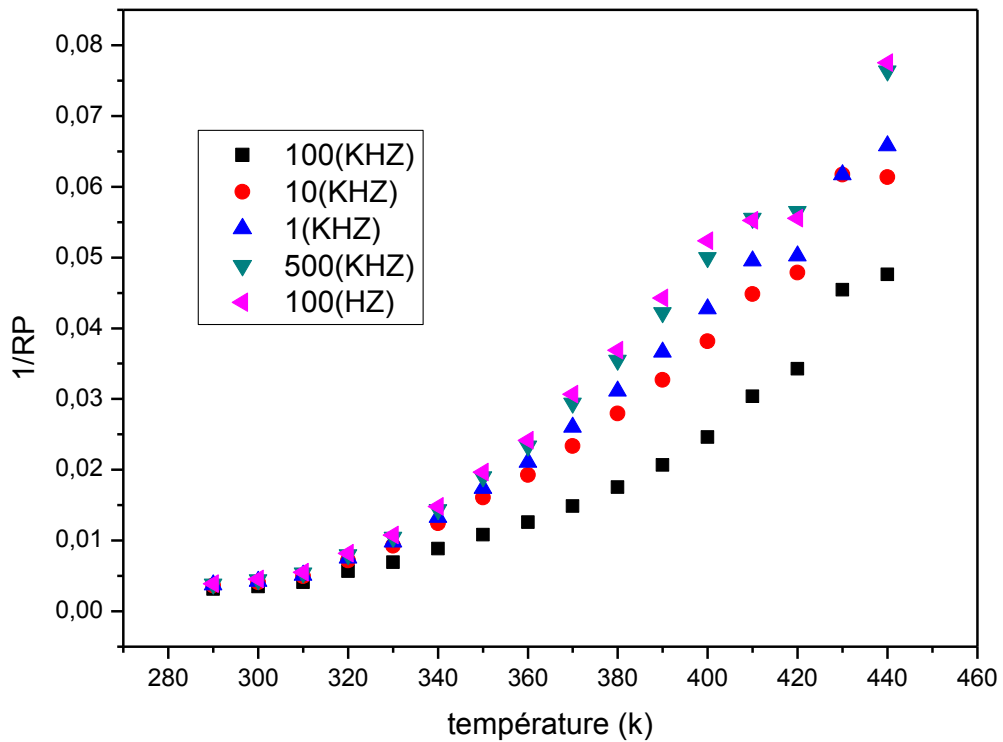


Figure. (4.12) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquence ([ETOHVIM] + [Cl]).

Les relations suivantes qui lient la conductance aux pertes diélectriques

$$\epsilon''_r = \frac{1}{R_p \omega c_0} \quad \omega = 2 \pi f \quad \dots\dots (4.6)$$

$$G = \frac{1}{R_p} = \epsilon''_r c_0 \quad \dots\dots (4.7)$$

Permettent de déduire la courbe IV.13 qui montre que ses pertes augmentent avec la température et la fréquence.

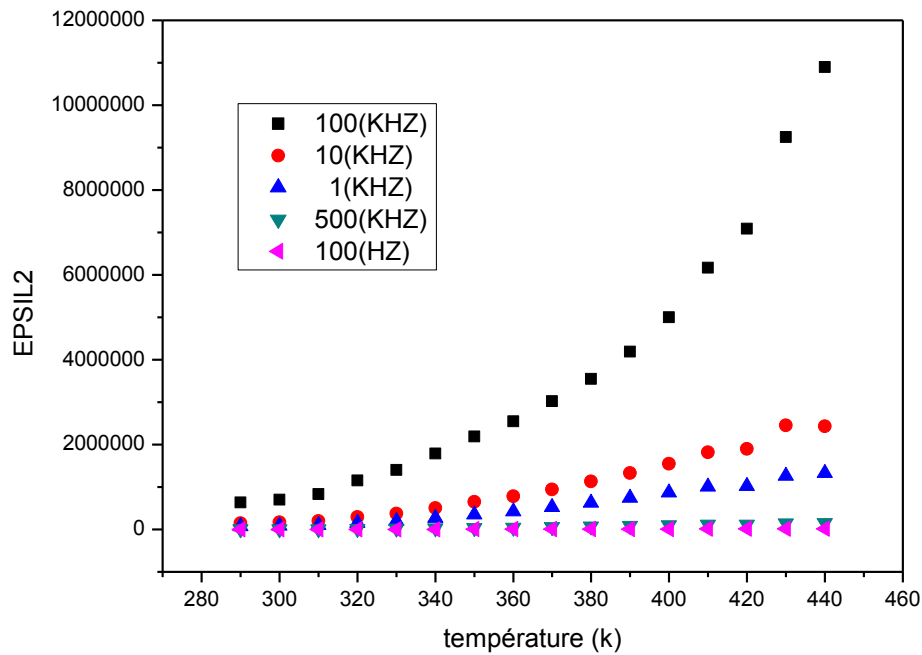


Figure. (4.13) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences ([ETOHVIM]⁺ [Cl]⁻).

Les courbes de la figure IV.14 obtenues avec le même montage donnant la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température montrent un comportement obéissant presque à la loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{K_B T}} \quad \dots\dots (4.8) \quad [IV.1],[IV.2]$$

Avec E_a énergie d'activation et σ_0 facteur pré-exponentiel.

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln(\sigma) = -A \frac{1000}{T} + B \quad \dots\dots (4.8)$$

Où A est la pente et B l'ordonné à l'origine de la droite d'ajustement de la courbe.

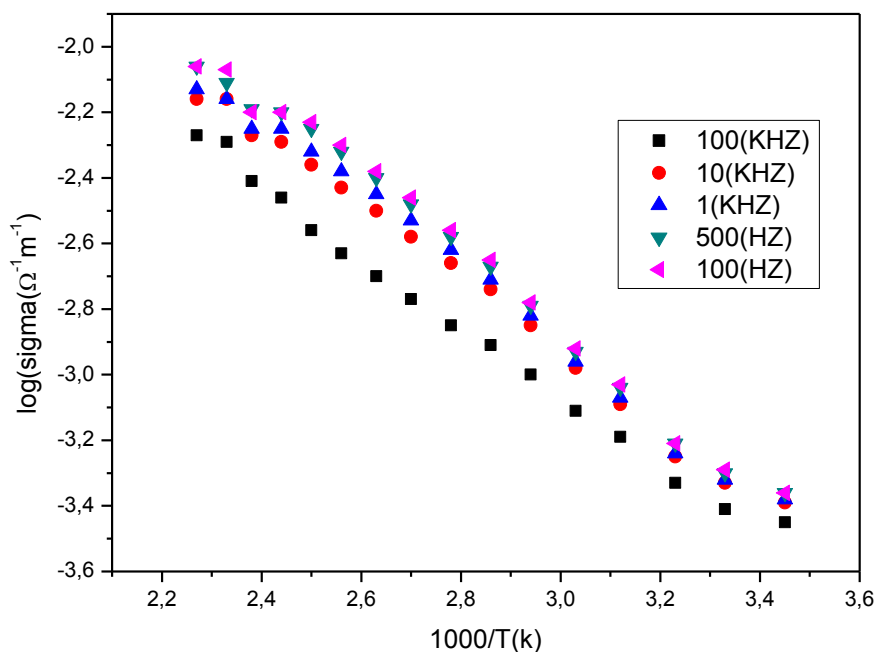


Figure. (4.14) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et pour différentes fréquences.

A partir du calcul de la pente A , on déduit les valeurs des énergies d'activation pour les différentes fréquences.

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
E_a (eV)	9.68×10^{-2}	9.83×10^{-2}	9.01×10^{-2}	1.01×10^{-1}	1.03×10^{-1}

Tableau(4.1) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de $[[EtOHVIM]^+ [Cl]^-]$.

L'énergie d'activation moyenne est donné par :

$$E_{a \text{ moy}} = 9.784 \times 10^{-2} \text{eV.}$$

IV.4.2 le liquide ionique chlorure 1-(4-Vinylbenzyl)3-methylimidazolium[VBMIM⁺][Cl⁻]:

La même méthodologie a été appliqué au liquide ionique chlorure 1-(4-Vinylbenzyl)3-methylimidazolium[VBMIM⁺][Cl⁻] et a permis d'aboutir aux résultats suivants :

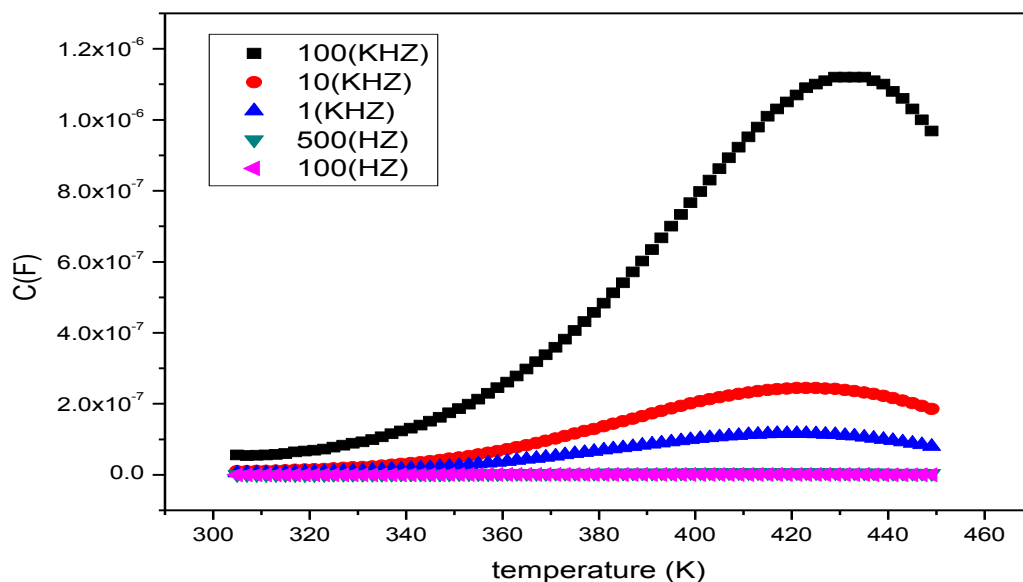


Figure. (4.15) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de [VBMIM⁺][Cl⁻].

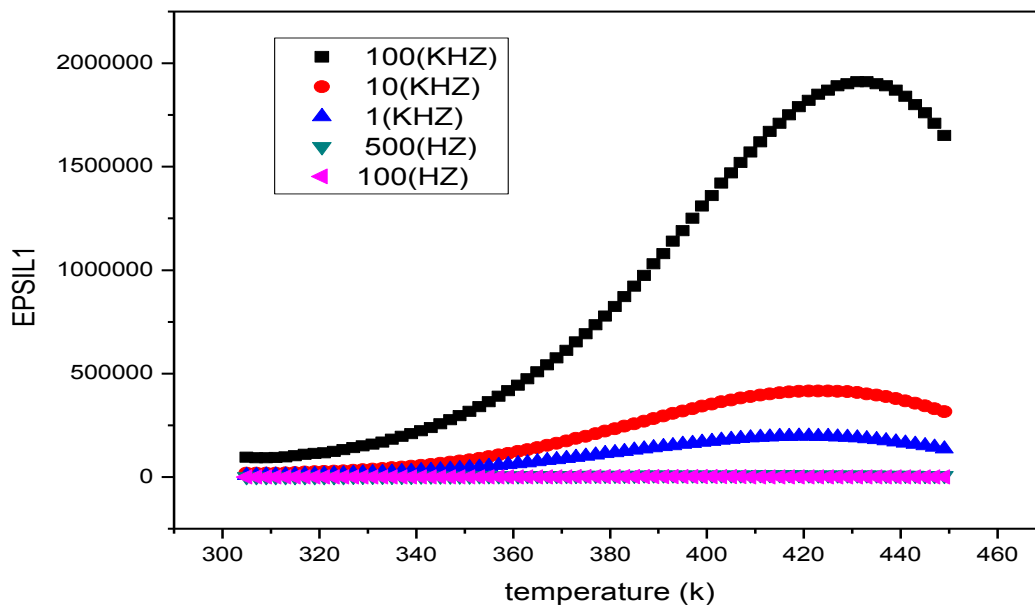


Figure. (4.16) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM⁺][Cl⁻].

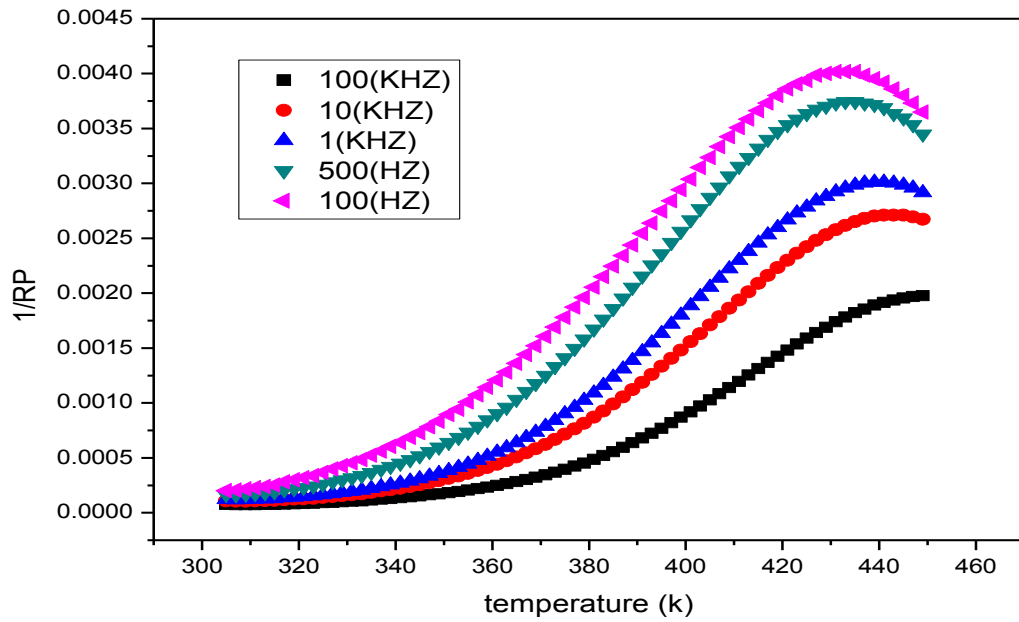


Figure. (4.17) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM⁺] [Cl⁻].

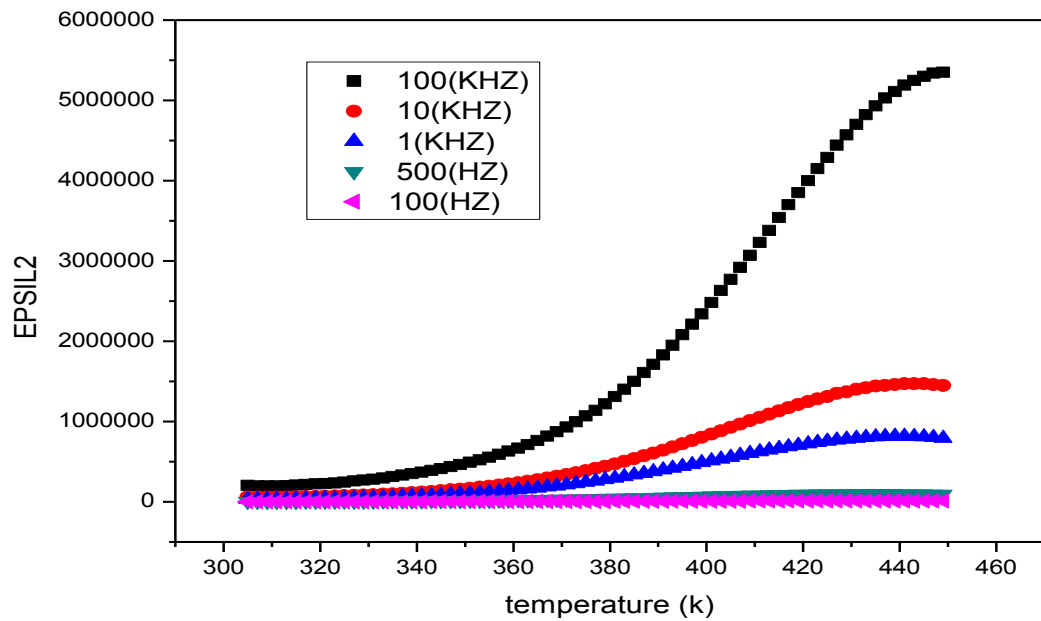


Figure. (4.18) la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences [VBMIM⁺] [Cl⁻].

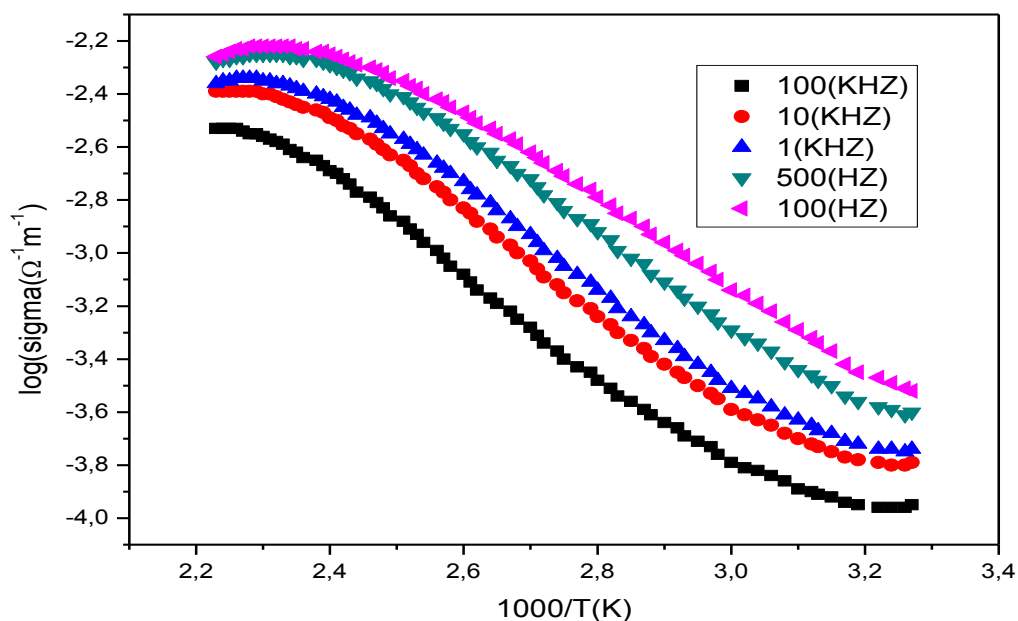


Figure. (4.19) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du [VBMIM⁺] [Cl⁻].

Malgré que le comportement du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température ne semble pas être arrhénien nous avons adopté la même démarche pour déterminer les énergies d'activation.

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
E _a (eV)	1.183x10 ⁻¹	1.29x10 ⁻¹	1.38x10 ⁻¹	1.39x10 ⁻¹	1.40x10 ⁻¹

Tableau(4.2) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de [VBMIM⁺] [Cl⁻].

L'énergie d'activation moyenne est:

$$E_{a \text{ moy}} = 1.3286 \times 10^{-1} \text{ eV.}$$

IV.4.3 le liquide ionique dihydrogénophosphate de 1-(hydroxyéthyl)

-3méthylimidazolium (DHPHMIM) :

L'application de la même méthodologie pour dihydrogénophosphate de 1-(hydroxyéthyl) -3 méthylimidazolium (DHPHMIM) a conduit aux résultats suivants :

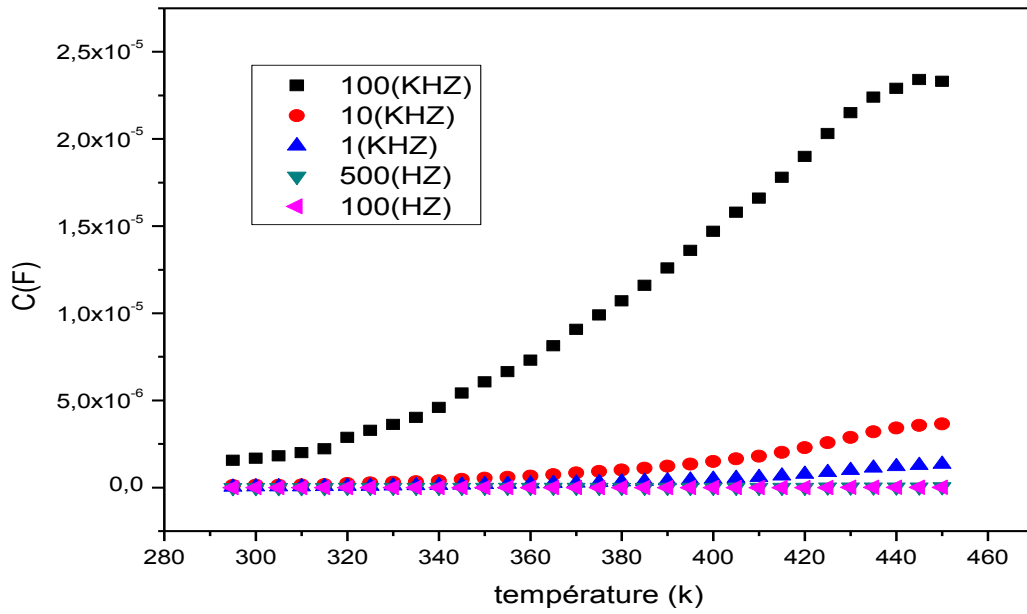


Figure. (4.20) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de [DHPHMIM].

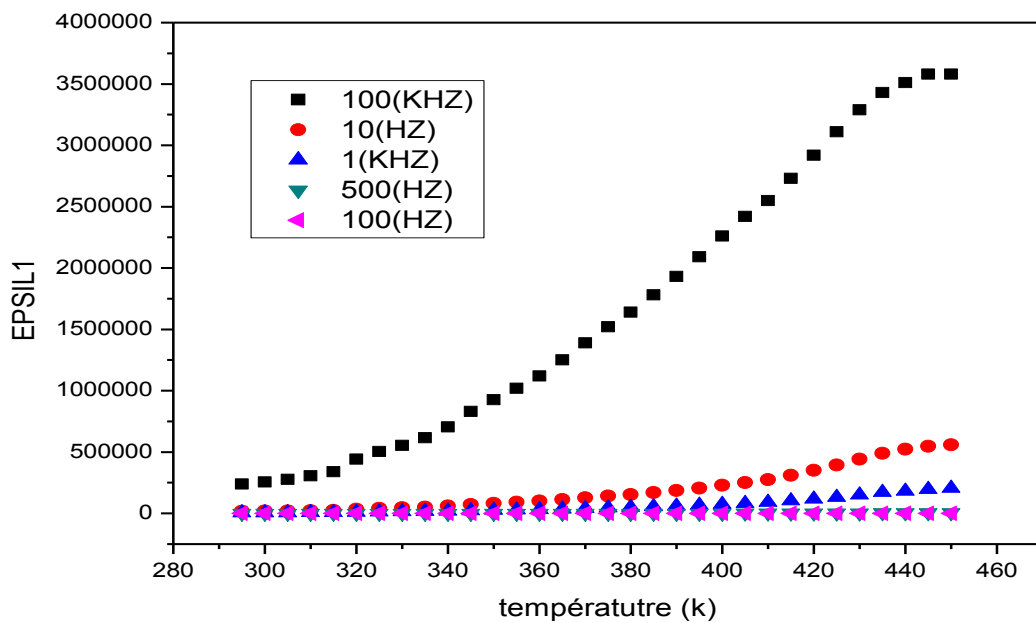


Figure. (4.21) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM].

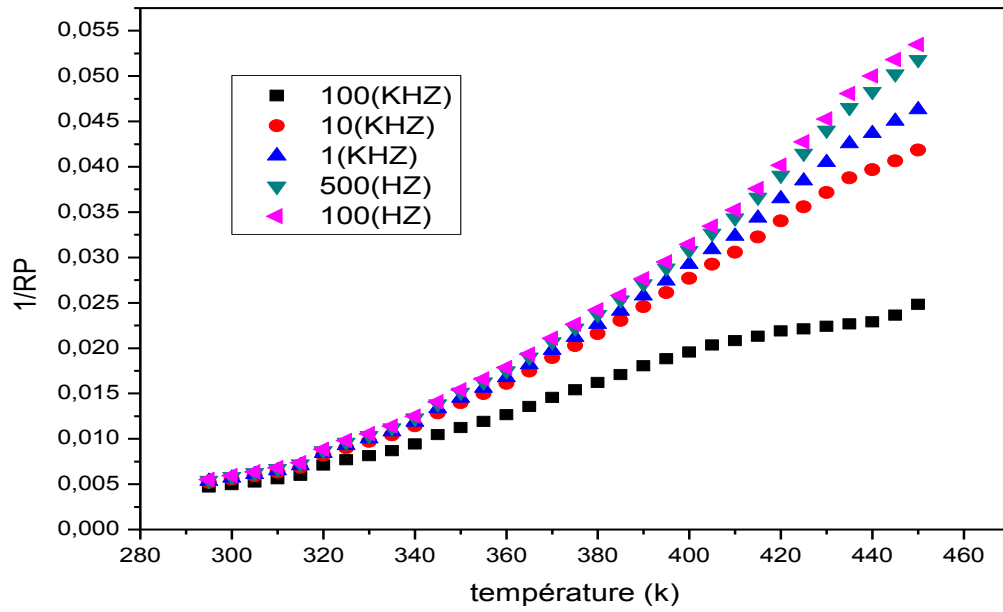


Figure. (4.22) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM].

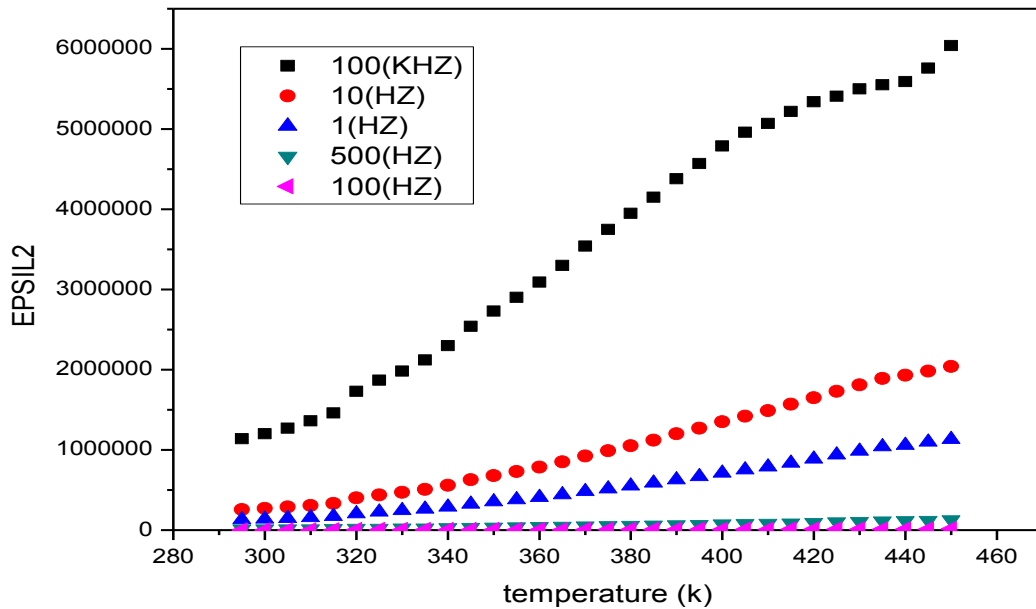


Figure. (4.23) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour différentes fréquences [DHPHMIM].

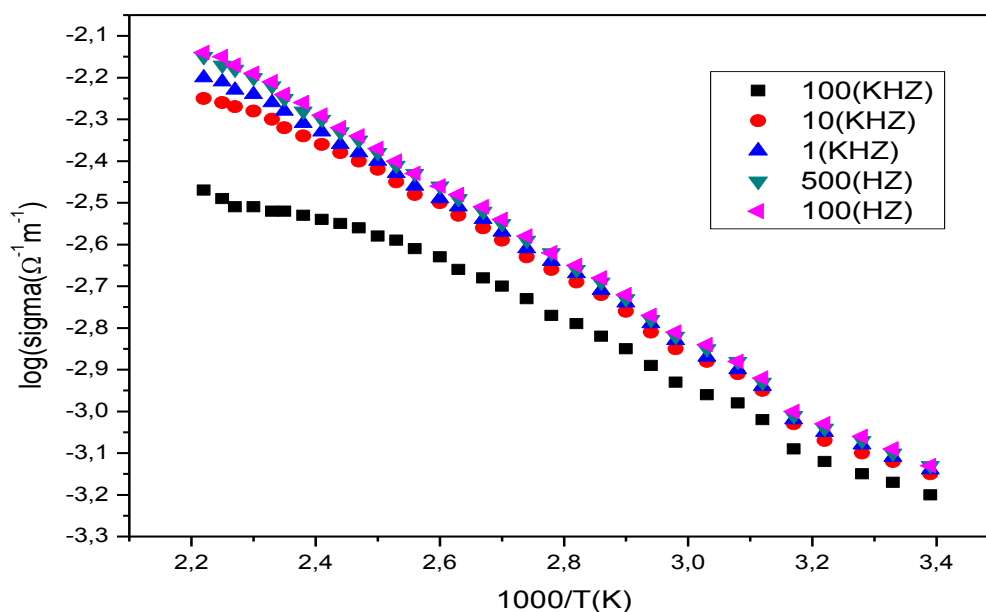


Figure. (4.24) : la variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes fréquence [DHPHMIM].

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
E_a (eV)	7.10×10^{-2}	7.33×10^{-2}	5.68×10^{-2}	7.95×10^{-2}	7.62×10^{-2}

Tableau(4.3) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de [DHPHMIM].

L'énergie d'activations moyenne :

$$E_{a \text{ moy}} = 7.136 \times 10^{-2} \text{eV.}$$

IV.4.4 le liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM]

Introduction : Dans le but de vérifier une hypothèse qui stipule qu'un mélange binaire de liquides ioniques aura une meilleure conductivité qu'un liquide pris individuellement, nous avons pensé à faire des mesures diélectriques sur un mélange de deux liquides ioniques, soient [EtOHVIM⁺][Cl⁻] et [DHPHMIM] à différentes proportions : (75% - 25%), (50% - 50%), (25% - 75%). Par application de la même méthodologie que celle appliquée pour les liquides ioniques individuels, nous avons obtenu les résultats suivants pour les trois mélanges.

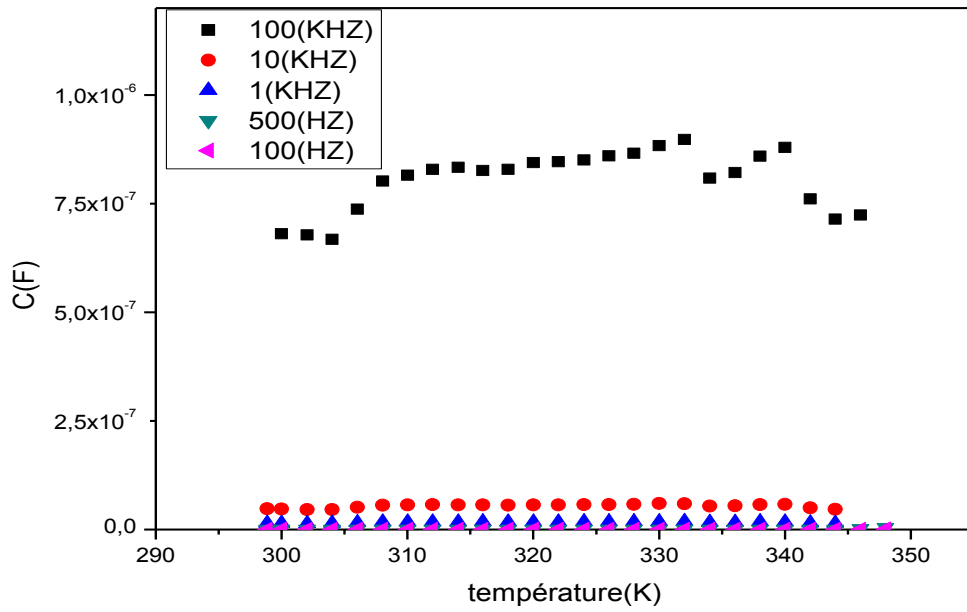


Figure. (4.25) : la variation de la capacité en fonction de la température pour différentes fréquences de liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

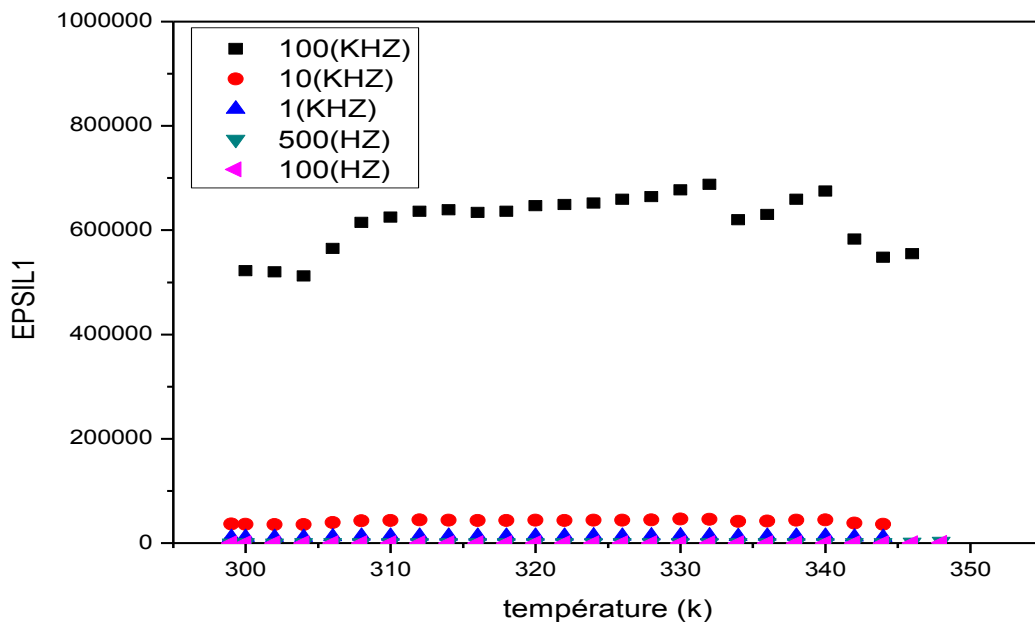


Figure. (4.26) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température pour différentes fréquences de liquide ionique binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

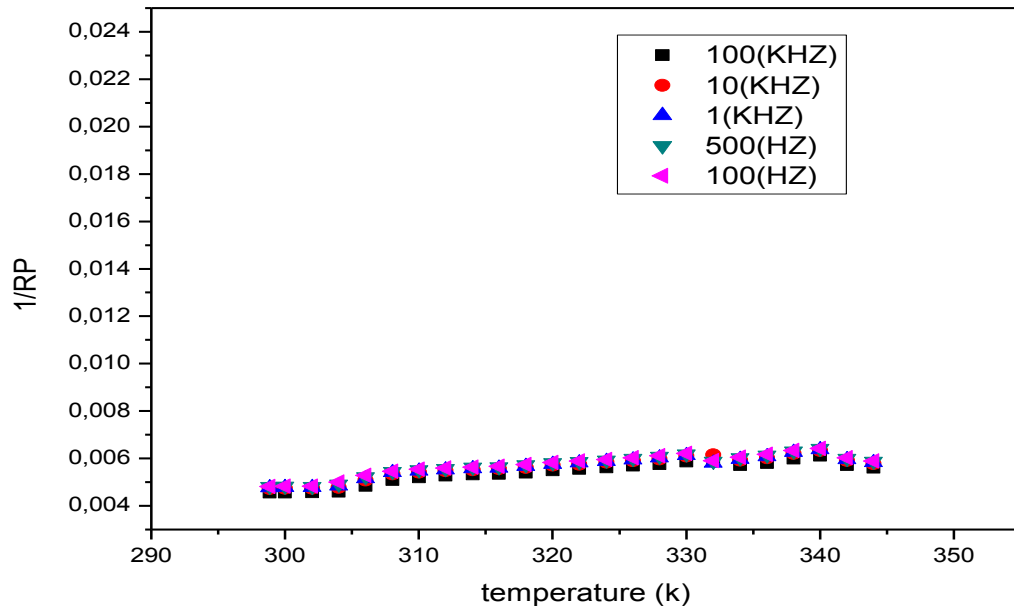


Figure. (4.27) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

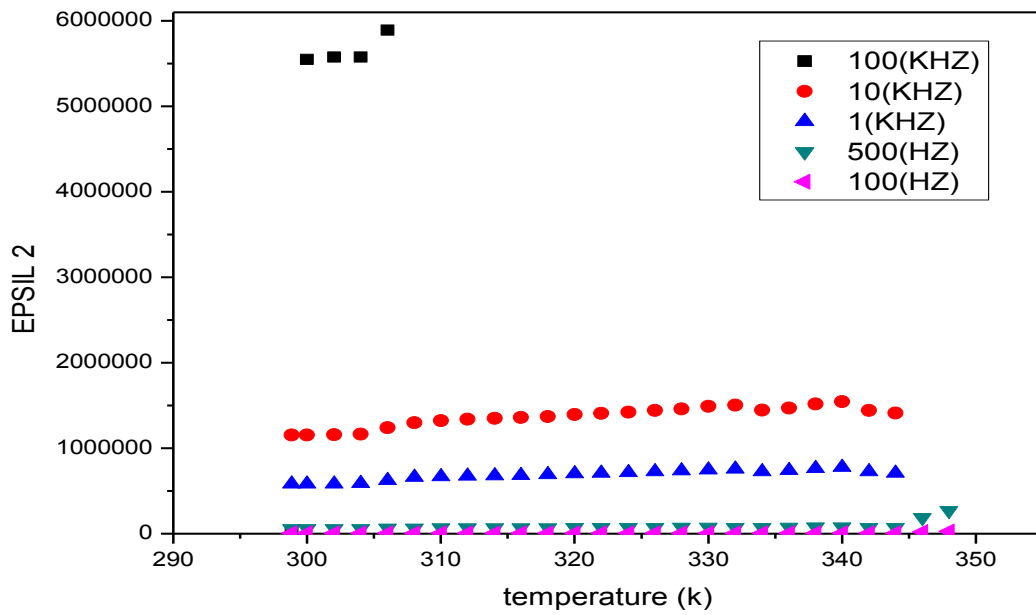


Figure. (4.28) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

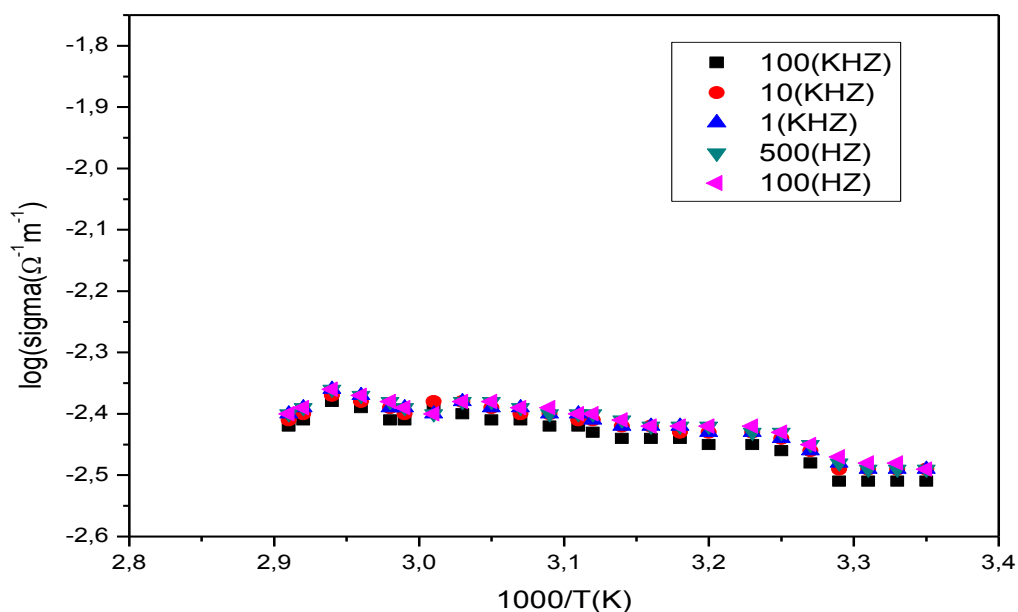


Figure. (4.29) : la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différentes fréquences du LI binaire 75% [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
E_a (eV)	5.45×10^{-2}	5.44×10^{-2}	5.38×10^{-2}	5.22×10^{-2}	5.10×10^{-2}

Tableau(4.4) : l'énergie d'activation pour différente fréquences du liquide ionique binaire 75 % [EtOHVIM] 25% [DHPHMIM].

L'énergie d'activations moyenne :

$$E_{a \text{ moy}} = 5.316 \times 10^{-2} \text{eV.}$$

IV.4.5. le liquide ionique binaire 50% [EtOHVIM] 50% [DHPHMIM]

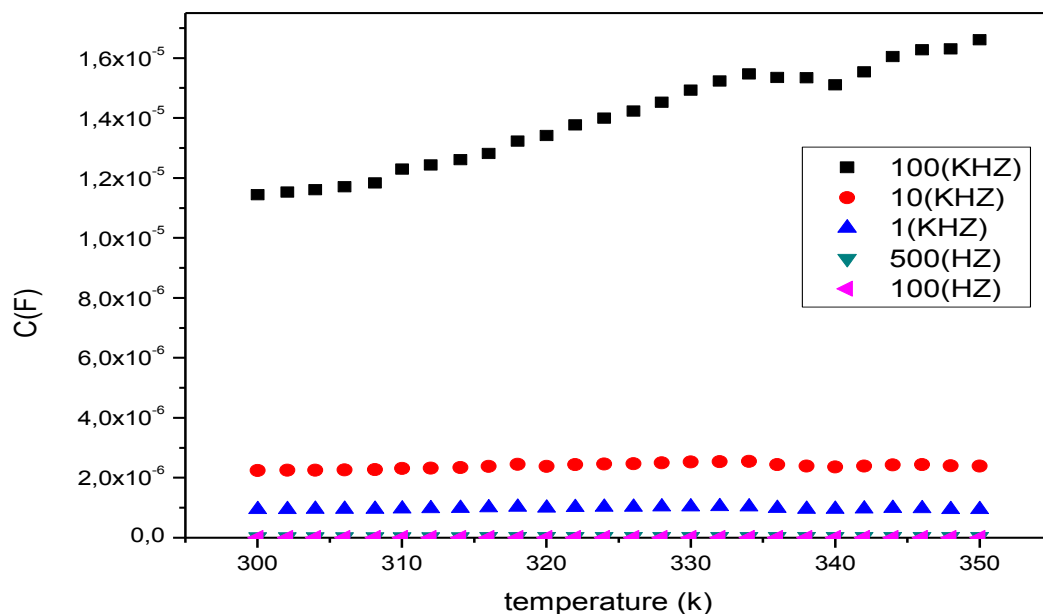


Figure. (4.30) : la variation de la capacité en fonction de la température de 50% [DHPHMIM] et 50% [EtOHVIM].

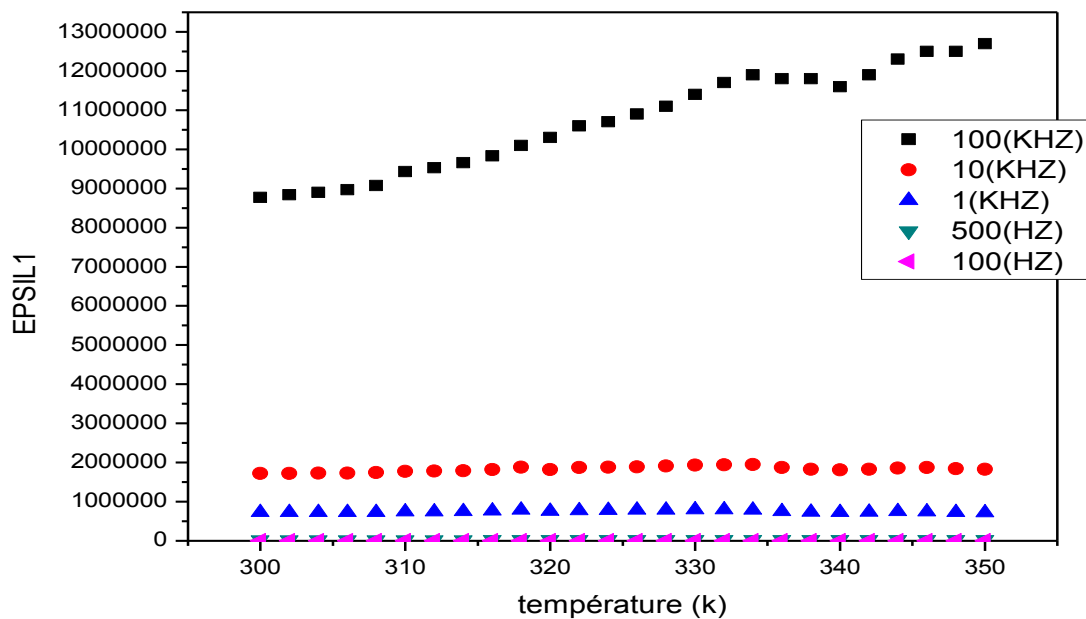


Figure. (4.31) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température de 50% [DHPHMIM] et 50% [EtOHVIM].

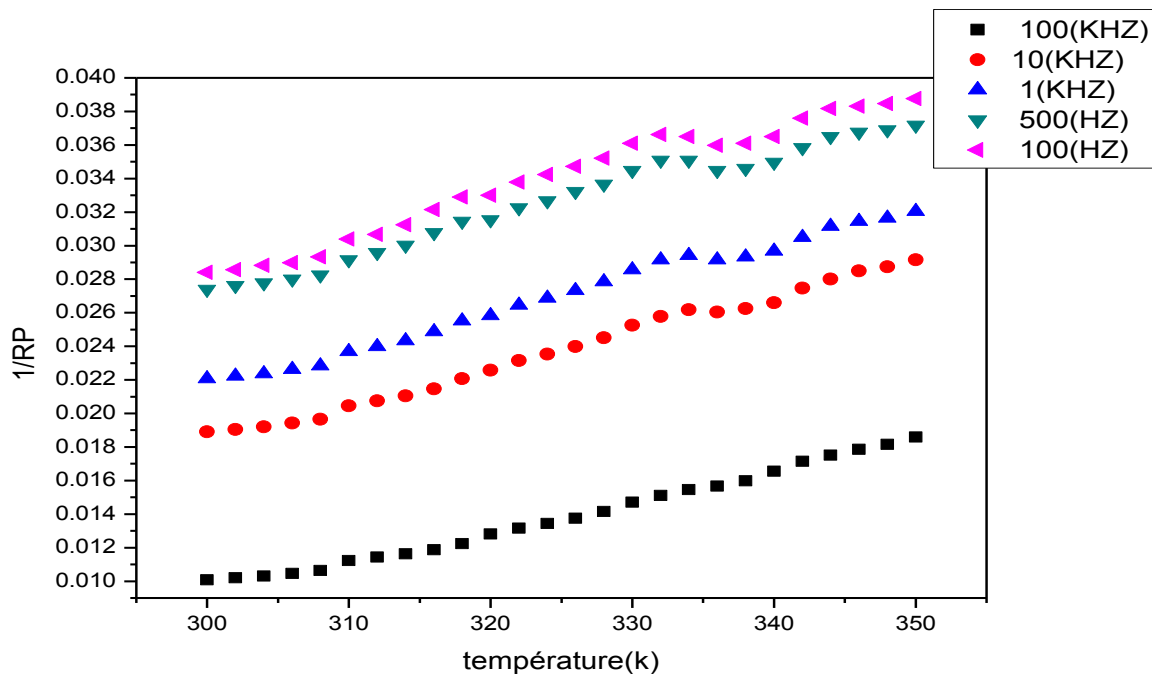


Figure. (4.32) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].

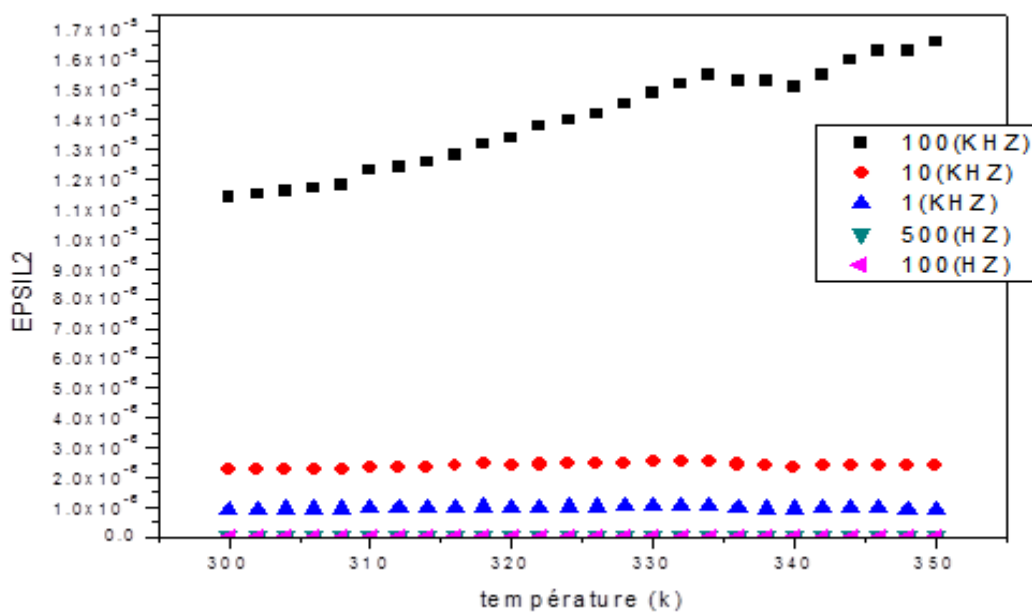


Figure. (4.33) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 50 % [EtOHVIM] et 50% [DHPHMIM].

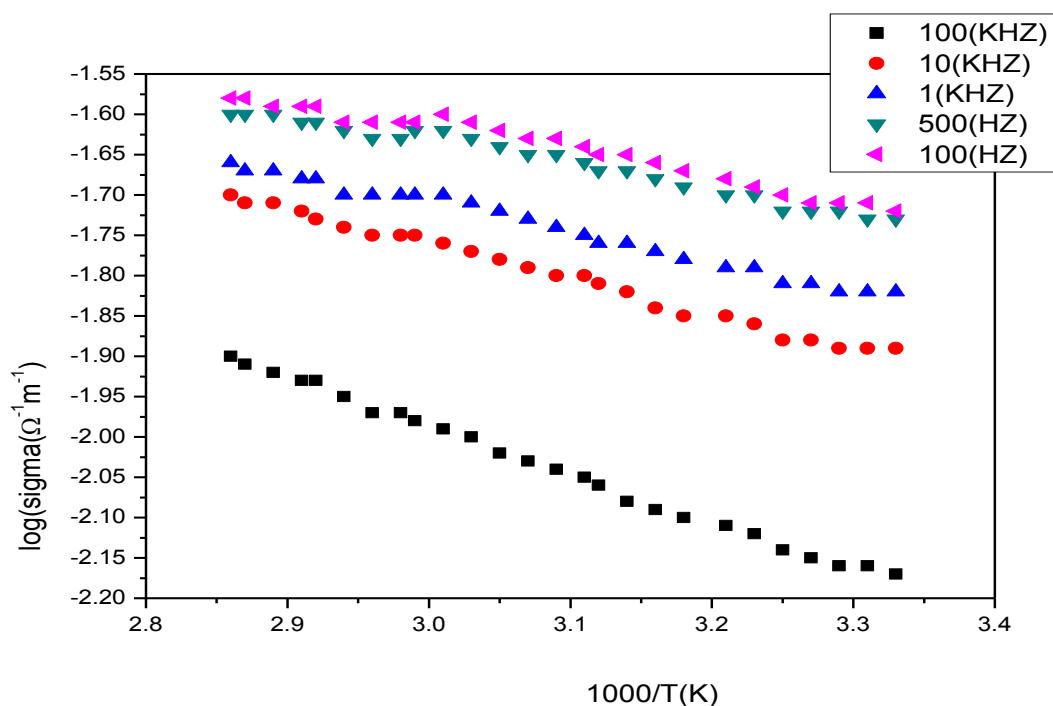


Figure. (4.34) : la variation de la conductivité en fonction de la température de 50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
Ea(eV)	2.64×10^{-2}	2.59×10^{-2}	3.11×10^{-2}	3.71×10^{-2}	5.12×10^{-2}

Tableau(4.5) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de 50 % [EtOHVIM] et 50 % [DHPHMIM].

L'énergie d'activations moyenne :

$$E_{a \text{ moy}} = 3.434 \times 10^{-2} \text{eV.}$$

IV.4.6. le liquide ionique binaire 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM] :

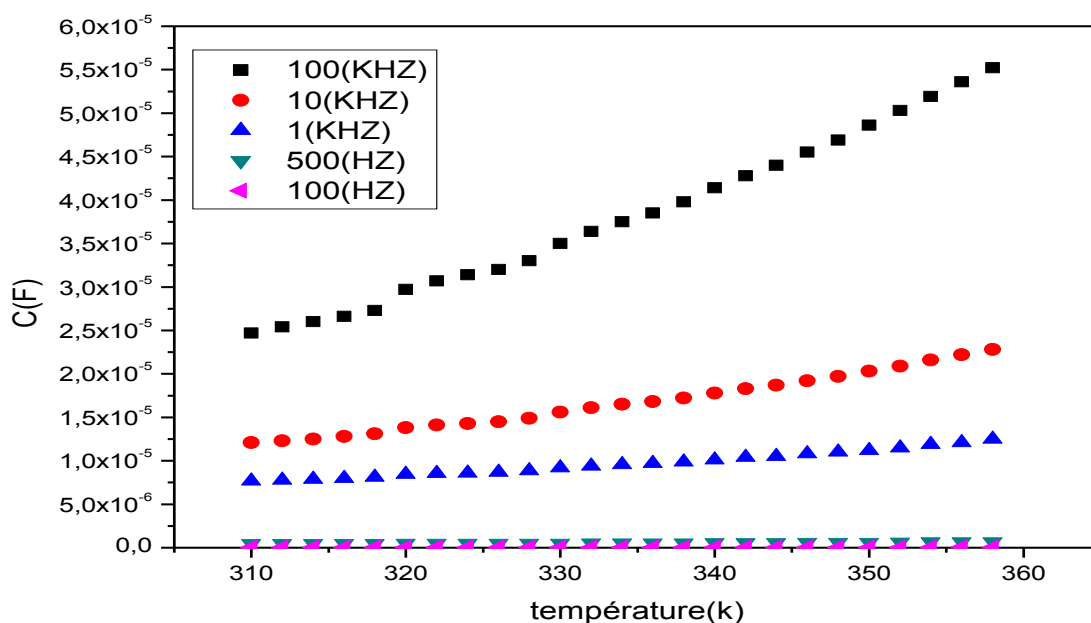


Figure. (4.35) : la variation de la capacité en fonction de la température de 75% [DHPHMIM] et 25% [EtOHVIM].

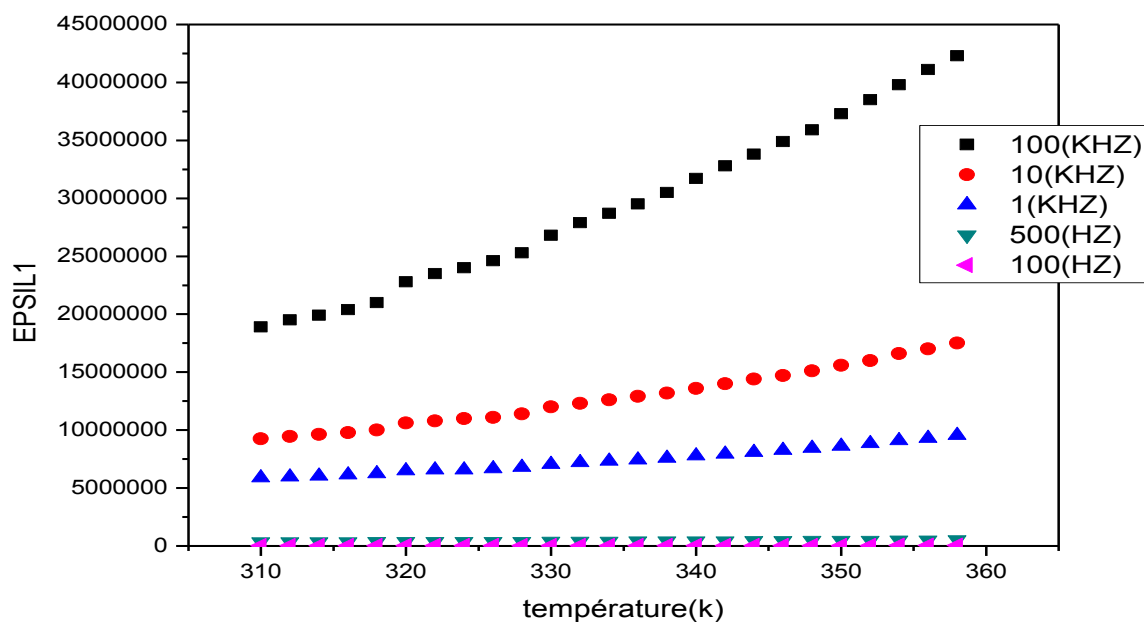


Figure. (4.36) : la variation de la permittivité (ϵ_1) en fonction de la température de 75% [DHPHMIM] et 25% [EtOHVIM].

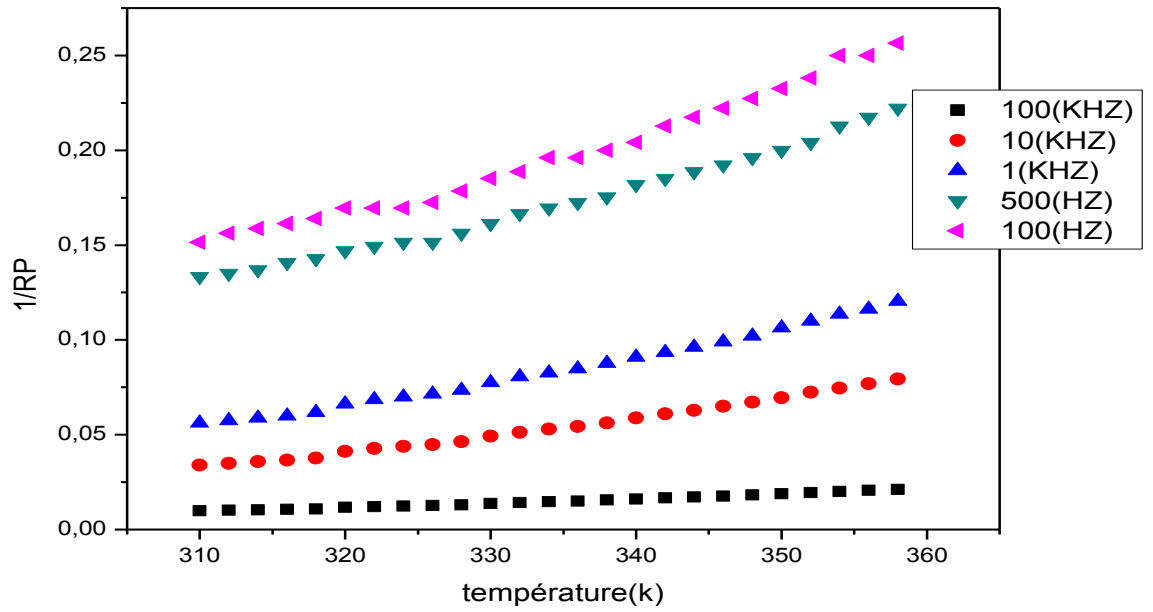


Figure. (4.37) : la variation de la résistance de fuite en fonction de la température pour 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].

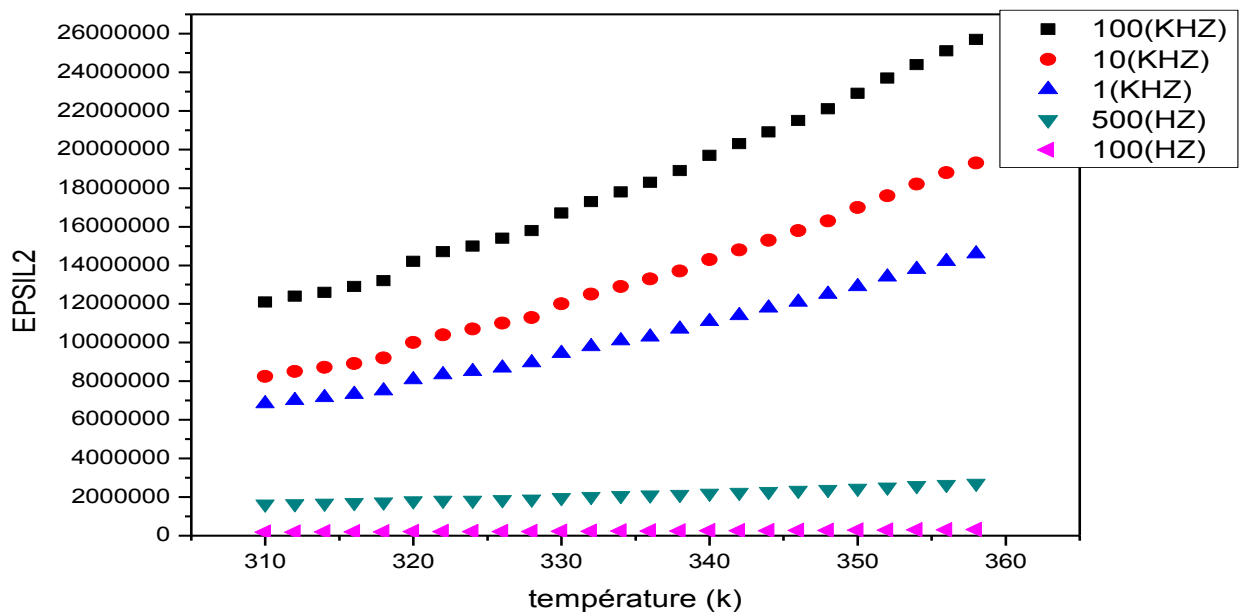


Figure. (4.38) : la variation de la permittivité (ϵ_2) en fonction de la température pour 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].

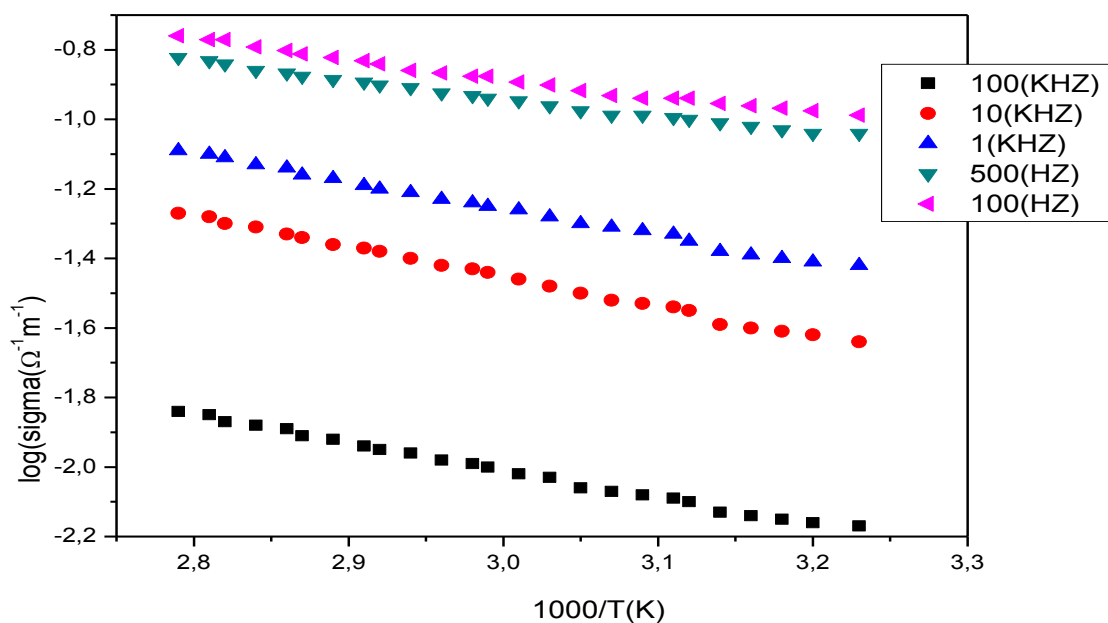


Figure. (4.39) : la variation de la conductivité en fonction de la température de 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].

Fréquence (HZ)	100	500	1000	10000	100000
Ea(eV)	4.57×10^{-2}	4.42×10^{-2}	6.74×10^{-2}	7.49×10^{-2}	6.77×10^{-2}

Tableau(4.6) : l'énergie d'activation pour différente fréquence de liquide ionique de 25 % [EtOHVIM] et 75 % [DHPHMIM].

L'énergie d'activations moyenne :

$$E_{a \text{ moy}} = 5.998 \times 10^{-2} \text{eV.}$$

IV. 5 Comparaison des liquides ioniques individuels et binaires.

La comparaison du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et pour une seule fréquence (100Hz) a permis d'observer qu'un liquides binaire est toujours meilleur qu'un liquide individuel , ce ci quelle que soit la proportion de l'un ou l'autre des liquides. Ce qui est montré dans les figures IV.40.

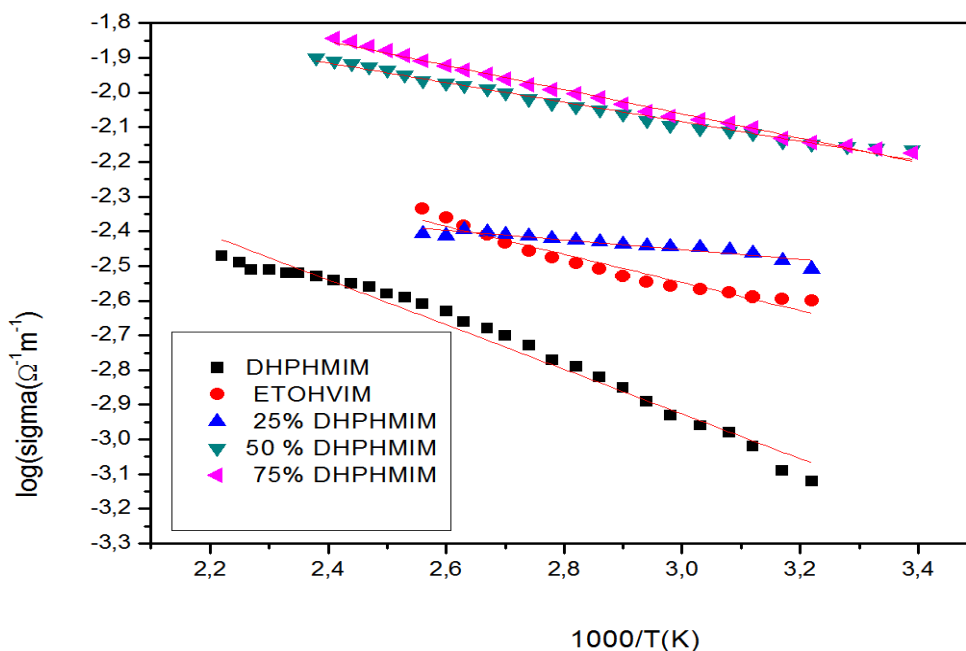


Figure. (4.40) : la comparaison de la variation de conductivité en fonction de la température LI et LI Binaires.

LI ou LI binaire	DHPHMIM	[ETOHVIM] + [Cl] ⁻	25% DHPHMIM	50 % DHPHMIM	75 % DHPHMIM
E _a (eV)	5,55×10 ⁻²	3,44×10 ⁻²	1,19×10 ⁻²	2,42×10 ⁻²	2,93×10 ⁻²

Tableau(4.7) : l'énergie d'activation de la comparaison de liquide ionique et liquide ionique binaire.

La comparaison des énergies d'activation confirme notre observation et on déduit que les liquides ioniques binaires possèdent les plus faibles énergies d'activation (figure IV.41) et (tableau IV.7).

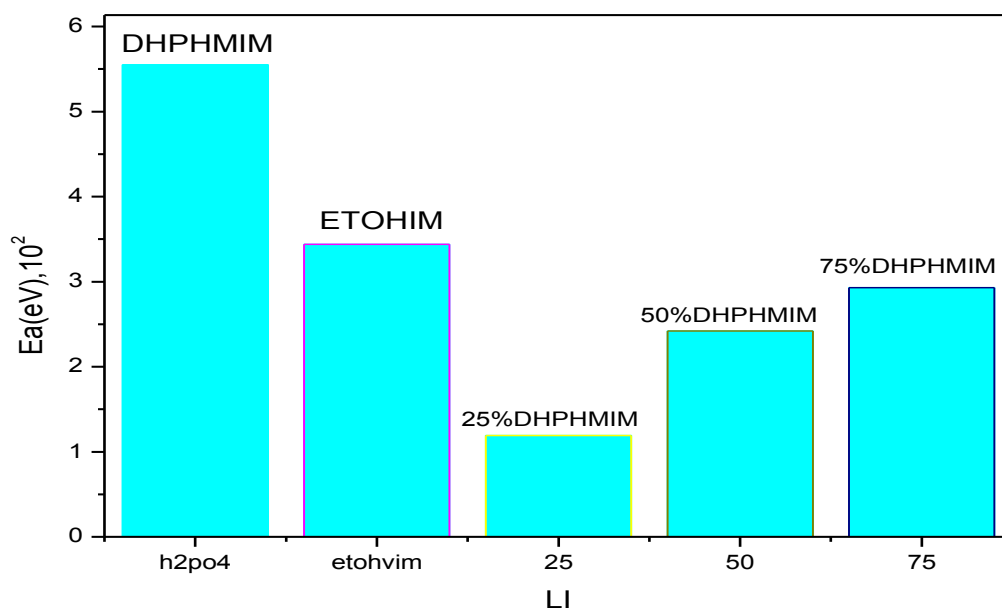


Figure. (4.41) : diagramme de comparaison de l'énergie d'activation des liquides ioniques et liquides ioniques binaires.

IV. 6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) l'influence de la température sur les liquides ioniques et les différentes transitions ou changement de phases qu'on peut obtenir (transition vitreuse, cristallisation, fusion) et les propriétés diélectriques des liquides ioniques à base d'imidazolium par les mesures de la Permittivité, de la conductivité électrique, et des énergies d'activations à différentes températures et fréquences. Les mesures diélectriques nous ont permis de déterminer, en plus des composantes de la permittivité complexe des liquides ioniques individuels et binaires, la conductivité et les énergies d'activation correspondantes. On observe que dans tous les cas, la conductivité d'un mélange binaire est toujours plus élevée que celle d'un liquide ionique individuel.

BIBLIOGRAPHIE

- [IV.1] New dicationic piperidinium hexafluorophosphate ILs, Synthesis, characterization and dielectric measurements B. Haddad, D. Villemin, H. Belarbi, N. Bar, M. Rahmouni, , Arabian Journal of Chemistry Volume 7, Issue 5, (2014), 781–787
- [IV.2] Synthesis, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) Studies of N-methyl propylpiperidiniumBis (trifluoromethylsulfonyl)imide Boumediene Haddad, Didier Villemin b , El-habib Belarbi ; J. Mater. Environ. Sci. 3 (2) (2012) 312-319

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés essentiellement à l'étude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à base d'imidazolium et leurs mélanges binaires en les caractérisant par mesures de calorimétrie différentielle à balayage et mesures diélectriques.

Les mesures thermiques nous ont permis de déterminer les différentes transitions ou changement de phases que peuvent présenter ces composés (transition vitreuse, cristallisation, fusion).

Les mesures diélectriques nous ont permis de confirmer une hypothèse proposée dans le cadre d'un autre travail (projet thématique) et qui consiste à dire qu'un liquide ionique binaire pourrait avoir de meilleurs propriétés diélectriques que l'un ou l'autre des liquides ioniques pris individuellement. Dans tous les cas, la conductivité d'un mélange est meilleure que celle d'un liquide ionique individuel.

Cette observation mérite d'être confirmée avec d'autres expériences et avec d'autres proportions des liquides ioniques utilisés. L'interprétation microscopique de ce changement de comportement doit être élucidée.

الملخص:

الغرض من هذه الدراسة هو اختبار الخصائص الحرارية و العازلة لبعض السوائل الايونية المركبة بمخبر التركيب و الحفز الكيميائي بجامعة ابن خلدون تيارت. لهذا الغرض قمنا بقياس بعض المقادير الحرارية و العازلة لهذه المركبات باستعمال الفرق مسعر المسح التبايني و عملية التحليل الطيفي للممانعة المعقدة النتائج المتحصل عليها تبين ان السوائل الايونية المدروسة ذات استقرار حراري يفوق 200°C و يصل الى 400°C في مثل هذه المركبات. كما ان الخصائص العازلة و الكهربائية للسوائل الايونية الثنائية افضل في كل الاحوال من السوائل الايونية الاحادية

الكلمات المفتاحية : السوائل الايونية الثنائية- الخصائص الحرارية- الخصائص العازلة.

Résumé:

Le but de cette étude est de tester les propriétés thermiques et isolants pour certains composé ionique de laboratoire de synthèse et catalyse chimique à l'Université d'Ibn Khaldoun de Tiaret.

A cet effet, on a mesuré certains des ingrédients et de l'isolation thermique de ces composés à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage et le processus d'analyse spectrale de la différence complexe de réluctance

Les résultats obtenus montrent que les liquides ioniques étudiés avec une stabilité thermique au-delà de 200°C et jusqu'à 400°C dans de tels véhicules. En outre, l'isolation et les propriétés électriques des liquides ioniques meilleurs bilatéraux dans tous les cas de liquide ionique unilatéralisme.

Mots clés : Les liquides ioniques binaires - propriétés thermiques- propriétés diélectriques

Summary:

The purpose of this study is to Test the thermal insulation properties and some ionic compound composition of laboratory and chemical catalysis at the University of Ibn Khaldoun Tiaret.

To this end, we measured some of the ingredients and of the thermal insulation of these compounds using a differential scanning calorimeter and the spectral analysis process of the reluctance of complex difference

The results obtained show that the ionic liquids studied with thermal stability beyond 200°C to 400°C in such vehicles. Furthermore, insulation and electrical properties of ionic liquids bilateral best in all cases of unilateral ionic liquid.

Key words: binary ionic liquids - thermal properties - dielectric properties