



HAL
open science

Captage du dioxyde de carbone par des liquides ioniques partiellement fluorés

Dimitrios Almantariotis

► **To cite this version:**

Dimitrios Almantariotis. Captage du dioxyde de carbone par des liquides ioniques partiellement fluorés. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22128 . tel-01148498

HAL Id: tel-01148498

<https://theses.hal.science/tel-01148498>

Submitted on 4 May 2015

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

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

N^o d'Ordre : D.U. 2128

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N^o 672

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie Physique

Par **ALMANTARIOTIS Dimitrios**

Master

CAPTAGE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR DES LIQUIDES IONIQUES PARTIELLEMENT FLUORES

Soutenue publiquement le 27 Mai 2011, devant la commission d'examen

Jury :	Agilio PADUA, Pr., UBP	(Président)
	Felix LLOVELL, Dr., ICMAB, Barcelone, Espagne	(Rapporteur)
	Fabrice MUTELET, M.C., ENSIC, Nancy	(Rapporteur)
	Catherine SANTINI, D.R., CNRS, Lyon	(Examinateur)
	Margarida COSTA GOMES, D.R., CNRS	(Directeur)
	Jean Yves COXAM, M.C., UBP	(Co-directeur)
	Nathalie THYBAUD, Dr., ADEME, Angers	(Invité)
	Pierre-Louis CARRETTE, Dr., IFPEN, Solaize	(Invité)

Ἐκκρχή εἶναι το ἡμισι του παντός

Πλάτων, Αρχαίος Ἐλληνας Φιλόσοφος

Ἐκκ commencement est la moitié de tout

Platon, Philosophe Grec

A mon père **Βασίλειος**

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier et de contribuer à l'améliorer de la capacité des liquides ioniques pour l'absorption sélective de dioxyde de carbone. Pour cela nous avons envisagé la fluorination partielle des cations ou des anions constituant les liquides ioniques. Nous avons sélectionné des liquides ioniques partiellement fluorés à étudier, dont trois ont été synthétisés dans ce travail.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact de la structure des liquides ioniques purs sur leurs propriétés thermophysiques telles que la masse volumique, la viscosité et la stabilité thermique.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de mélanges des liquides ioniques avec des gaz ou des liquides. La miscibilité de l'eau a ainsi été étudiée en fonction de la température. Nous avons mesuré la solubilité de cinq gaz (dioxyde de carbone, protoxyde d'azote, éthane, azote, hydrogène) dans les liquides ioniques, pour des températures comprises entre 298 K et 343 K et des pressions proches de la pression atmosphérique. La simulation moléculaire a été utilisée afin d'identifier les sites préférentiels de solvation de dioxyde de carbone et d'éthane, et de proposer des mécanismes moléculaires de solvation de ces gaz. Les coefficients de diffusion du dioxyde de carbone et de l'éthane dans les liquides ioniques ont été calculés. Nous avons déterminé l'enthalpie de solution et la limite de solubilité du dioxyde de carbone en fonction de la pression à 313 K utilisant une technique calorimétrique à écoulement.

Mots clefs : Gaz à effet de serre, dioxyde de carbone, synthèse des liquides ioniques, fluorination, propriétés thermophysiques, absorption physique, mécanismes de solvation, enthalpie de solvation

Abstract :

The research project of this thesis is devoted to the evaluation of the use ionic liquids for applications in carbon dioxide separation and capture. The objective of this work is to improve the ability of ionic liquids to selectively absorb carbon dioxide by partially fluorinating the alkyl chains on the cation and / or the anion. First, we selected the ionic liquids to study and we had to synthesize three ionic liquids.

Then, the first part of our studies is focused on the impact of the structure of pure ionic liquids on their thermophysical properties. Density, viscosity and thermal stability were determined.

The second part of our studies deals with the determination of the thermodynamic properties of solution of gaseous solutes and liquids in ionic liquids. The miscibility gap in mixtures of ionic liquids with water was studied as a function of temperature. We have determined experimentally the solubility of five gases (carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, nitrogen and hydrogen) in ionic liquids for temperatures between 298 K and 343 K and pressures close to atmospheric pressure. Molecular simulation tools were used in order to identify the preferential solvation sites of carbon dioxide and ethane in ionic liquids and we have proposed the molecular mechanisms of solvation. Moreover, the diffusion coefficient of carbon dioxide and ethane in some ionic liquids was investigated. Finally, we studied as a function of the pressure, at 313 K, the enthalpy of solution and the solubility limit of carbon dioxide in two ionic liquids, using a flow calorimetric technique.

Keywords: Greenhouse gases, carbon dioxide, ionic liquid synthesis, fluorination, thermophysical properties, physical absorption, mechanisms of solvation, enthalpy of solution

Remerciements

Je tiens à remercier l'ADEME pour le financement de cette thèse. Ce projet a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires (UMR6272) de l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand et du CNRS.

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Dr. Margarida Costa Gomes et Dr. Jean-Yves Coxam d'avoir dirigé ce travail. Pendant le temps de déroulement de cette thèse j'ai vécu à leurs côtés des moments inoubliables. Leurs conseils sur ma vie professionnelle ainsi que sur ma vie personnelle étaient des outils très précieux pour la suite de ma vie. De plus, leur professionnalisme et leurs qualités scientifiques étaient pour moi les clés de ma motivation et de ma curiosité scientifique.

Je tiens aussi de remercier le directeur du LTIM, Pr. Agilio Pádua de m'avoir accueilli et m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein du laboratoire. De plus, je voudrais le remercier d'être impliqué dans mon projet de recherche en effectuant des travaux sur la simulation moléculaire.

Je désire aussi remercier Pr. Thierry Gefflaut du laboratoire Synthèse Et Etudes de Systèmes à Intérêt Biologique (SEESIB - UMR 6504) de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand pour l'accueil et l'encadrement, au début de cette thèse, concernant la synthèse et la purification des liquides ioniques utilisés dans ce travail. Je tiens à remercier également Pr. Christopher Hardacre, directeur du département de chimie et génie chimique à l'université Queen's de Belfast en Irlande du Nord, pour l'encadrement du projet 'Synthesis of fluorinated ionic liquids and study of the effect of pressure and temperature on the gas solubility in ionic liquids', financé par le programme EU funded FP6 'Structuring the European Research Area', et réalisé à l'université Queen's de Belfast. Je voudrais remercier aussi Dr. H. Q. N. Gunaratne de m'avoir accueilli au laboratoire QUILL (Queen's University Ionic Liquid Laboratory) et de m'avoir encadré pendant la synthèse des liquides ioniques.

Je voudrais également remercier Laure Pison, ingénieur d'études au LTIM, pour ses conseils au niveau du travail expérimental mais aussi pour son support technique. Je la remercie également de m'avoir aidé avec la réalisation de certaines expériences effectuées pendant cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Karine Ballerat, Ingénieur de recherche au LTIM, pour son support scientifique et technique pendant les mesures calorimétriques.

Je désire remercier aussi Olivia et Alfonso, post-doctorants au LTIM, pour leur collaboration scientifique mais aussi pour tous les moments que j'ai passé avec eux. Je leur souhaite bonne continuation pour leurs nouvelles vies qui viennent de commencer, respectivement, à Brest et à Leipzig.

J'en profite aussi pour témoigner toute ma gratitude à l'égard de ma famille. Je remercie ma mère Loula et mon frère Evaggelos. Je les remercie pour leur soutien infini et leur façon à me motiver pour réaliser ce travail. Toutes mes pensées vont à mon père, qui me soutenait toujours dans mes choix, Vasileios, que j'aurais aimé avoir avec nous en ce moment.

Je veux également remercier profondément la famille Alexandridis, Eleni et Kostas, qui nous ont toujours soutenu en restant à nos côtés, prêts à nous aider à chaque moment.

Je tiens aussi à remercier Laurence, Sabine, Pascale, Christine, Patrice et Florent pour les discussions intéressantes et les bons moments passés ensemble.

Je remercie aussi Hugues, Cyrille et Fred de m'avoir aidé dès mon arrivée à Clermont-Ferrand et au LTIM. En particulier je remercie Hugues de m'avoir supporté en tant que collègue en partageant le bureau au début de ma thèse et Cyrille et Fred de m'avoir aidé avec toutes les choses dans ma vie quotidienne. J'ai passé avec eux des moments qui resteront gravés dans ma mémoire pour toute ma vie et leur amitié sera toujours au fond de mon cœur.

Je remercie également Yun d'avoir également partagé le bureau avec moi et pour les échanges scientifiques et personnels que nous avons eu. Je souhaite pour elle le plus grand succès dans ses démarches de carrière.

Je tiens à remercier également Ajda, post-doctorante au LTIM, pour le soutien scientifique qu'elle m'a fourni et pour tous les moments que j'ai passé avec elle au laboratoire.

Je remercie aussi Johan, doctorant du LTIM et Maître de Conférences à l'université de Tours, pour le soutien qu'il m'a apporté pendant ma thèse et pour tous les moments que nous avons partagé.

Je tiens à remercier aussi Martina, Catarina, Gaëlle, Libertad, Marina, Marijana, Sandrine, Bruno, Jean-Claude, Mickaël, Moisés, Mohammad, Stefan, Thomas, et Yohann pour tous les moments que nous avons partagé.

Je veux remercier nos amis grecs que nous avons rencontrés à Clermont-Ferrand.

Tout d'abord, je veux remercier Katerina et son fiancé Kostas. Katerina est la première grecque que j'ai rencontrée ici. Toujours clémente, souriante, prête à aider et de bonne humeur. Nous avons passé des moments inoubliables. Je souhaite pour Katerina une bonne insertion professionnelle et d'avoir toujours que du bonheur dans sa vie.

Je remercie ensuite Niovi-Sam, Nefeli, Eudoxia-Nikos. Les moments que nous avons partagés étaient très agréables, un rappel de la Grèce. Je leur souhaite le meilleur.

Je remercie aussi Vasoula, ma kouniada (belle-sœur) et Nikos, son fiancé, pour leur soutien et leur écoute. Ils sont pour moi comme des membres de ma famille et je les aime beaucoup. Je leur souhaite d'avoir toujours du bonheur dans leur vie commune.

Je veux également remercier nos amis Maironi et Kostas, et je les remercie d'avoir accepté d'être les témoins (koumparoi) de mon mariage. Maironi et Kostas sont toujours là pour aider, conseiller, supporter. Nous avons passé des moments exceptionnels chaque fois que j'allais en Grèce pour passer mes vacances. Pendant ce doctorat, nous avons aussi traversé des chemins très difficiles mais leur courage et leur vraie amitié étaient pour moi une source d'énergie pour continuer dans la vie. J'aime Maironi et Kostas beaucoup et je leur souhaite que du bonheur.

Enfin, j'adresse mon dernier remerciement à mon épouse Natassa. Pendant la période de cette thèse, nous avons vécu des choses et des moments qui resteront au fond de mon cœur pour toute ma vie. Natassa ne représente pas seulement l'amour pour moi, Natassa représente aussi la motivation et la raison à progresser et continuer dans la vie. Le témoignage de son amour quotidien m'a énormément soutenu pendant les moments difficiles que j'ai traversés à Clermont Ferrand.

Table de matières

RESUME :	V
ABSTRACT :	VII
1. INTRODUCTION	1
1.1. CONTEXTE ET APPROCHES SCIENTIFIQUES	3
1.2. LIQUIDES IONIQUES – ABSORPTION DES GAZ	8
1.2.1. Les liquides ioniques	8
1.2.2. Solubilité des gaz dans les liquides ioniques	12
1.3. OBJECTIFS ET STRATEGIE DE LA THESE	21
2. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	27
2.1. SYNTHÈSE DES LIQUIDES IONIQUES FLUORÉS	29
2.2. ÉTUDE DE MISCIBILITÉ LIQUIDE IONIQUE-SOLUTE LIQUIDE	40
2.2.1. Miscibilité liquide-liquide	40
2.2.2. Dispositif expérimental et protocole de mesure	41
2.3. ÉTUDE DE MASSE VOLUMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES PURS	45
2.3.1. Dispositif expérimental	45
2.3.2. Protocole de mesure	46
2.4. ÉTUDE DE VISCOSITÉ DES LIQUIDES IONIQUES PURS	49
2.5. ÉTUDE D'ABSORPTION DES GAZ PAR DES LIQUIDES IONIQUES	51
2.5.1. Techniques expérimentales de mesure de solubilité de gaz	51
2.5.2. Solubilité de gaz dans des liquides ioniques	53
2.5.3. Dispositif expérimental	53
2.5.4. Protocole de mesure	56
2.6. ÉTUDE DE DIFFUSION DES GAZ DANS DES LIQUIDES IONIQUES	60
2.6.1. Mécanismes de transport de masse	60
2.6.2. Modèle de diffusion	61
2.7. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE PAR CALORIMÉTRIE DE MÉLANGE À ÉCOULEMENT	63
2.7.1. Dispositif expérimental	64
2.7.2. Protocole de mesure	66
3. RESULTATS ET DISCUSSION	69
3.1. MISCIBILITÉ DES LIQUIDES IONIQUES AVEC L'EAU	71
3.1.1. Solubilité de l'eau dans les liquides ioniques	71
3.2. MASSE VOLUMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES	74
3.2.1. Analyse des résultats expérimentaux à pression atmosphérique	74
3.2.2. Analyses des résultats expérimentaux aux pressions élevées	80
3.3. VISCOSITÉ DES LIQUIDES IONIQUES	92
3.3.1. Viscosités expérimentales en fonction de la température, à pression atmosphérique	92
3.3.2. Comparaison avec les données bibliographiques	101
3.4. SOLUBILITÉ ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DE SOLVATATION DES GAZ DANS LES LIQUIDES IONIQUES	106
3.4.1. Résultats expérimentaux de solubilité des gaz	107
3.4.2. Discussion sur la solubilité des gaz entre familles de liquides ioniques et interprétation par simulation moléculaire	126
3.5. DIFFUSION DES GAZ DANS LES LIQUIDES IONIQUES	138
3.5.1. Coefficients de diffusion de gaz dans les liquides ioniques	138
3.5.2. Corrélations de diffusivité et comparaison avec des données bibliographiques	140
3.6. ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS DES LIQUIDES IONIQUES	145

3.6.1. Mesure d'enthalpie de solution et de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques.....	145
3.6.2. Discussion – Comparaison avec la littérature	150
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	153
BIBLIOGRAPHIE	161
NOMENCLATURE	169
ANNEXE.....	175
ANNEXE A. CARACTERISATION DES LIQUIDES IONIQUES SYNTHETISES PAR RMN ET PAR ANALYSE ELEMENTAIRE – THERMOGRAMMES PAR DSC	175
ANNEXE B. DONNEES EXPERIMENTALES DE MISCIBILITE LIQUIDE IONIQUE-EAU	186
ANNEXE C. ETALONNAGE DU DENSIMETRE – CONSTANTES DE CALIBRATION EN FONCTION DE TEMPERATURE ET DE PRESSION	200
ANNEXE D. DONNEES VOLUMETRIQUES EXPERIMENTALES DES LIQUIDES IONIQUES	202
ANNEXE E. DONNEES EXPERIMENTALES VISCOSIMETRIQUES DES LIQUIDES IONIQUES	229
ANNEXE F. DONNEES EXPERIMENTALES DE SOLUBILITES ET DE PROPRIETES DE SOLVATATION DES GAZ DANS DES LIQUIDES IONIQUES.....	233
ANNEXE G. DONNEES EXPERIMENTALES DE L'ETUDE THERMODYNAMIQUES DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS LES LIQUIDES IONIQUES PAR LA TECHNIQUE CALORIMETRIQUE	256

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte et approches scientifiques

L'utilisation des combustibles fossiles – charbon, pétrole et gaz naturel – comme principales sources de production d'énergie, pose un problème environnemental planétaire au niveau des émissions de gaz à effet de serre anthropiques (GES). Les émissions mondiales imputables aux activités humaines ont augmenté depuis l'époque préindustrielle. La hausse a été de 70% entre 1970 et 2004. Les rejets annuels de dioxyde de carbone (CO_2), considéré comme le plus important GES anthropique, ont progressés d'environ 80% dans la même période⁽¹⁾ (Figure 1.1).

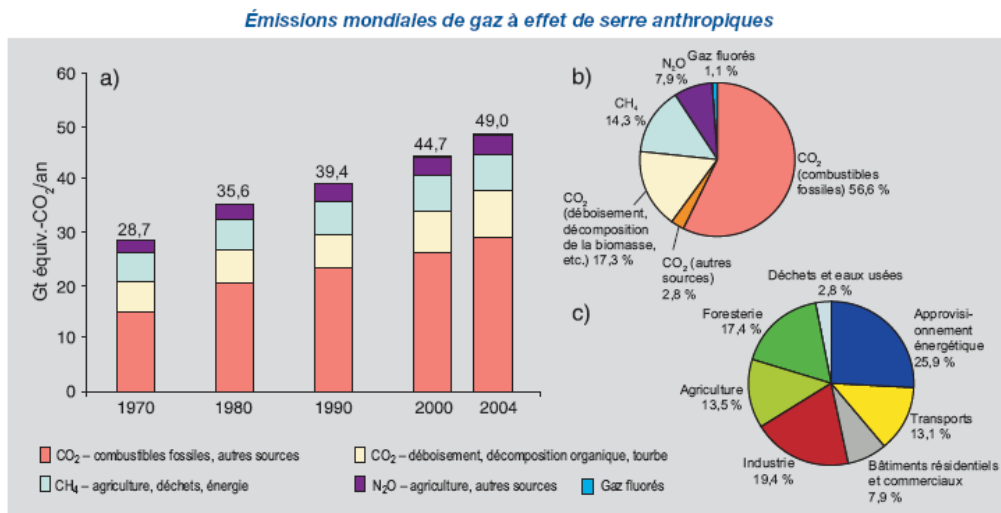


Figure 1.1. a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004. b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent- CO_2 . c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent- CO_2 . (La foresterie inclut le déboisement)

Les émissions mondiales de dioxyde de carbone, liées aux activités humaines, atteignent 30 milliards de tonnes (Gt) par an, ce qui correspond à 8.1 Gt de carbone : 6.5 Gt (soit 80 %) provenant de la combustion d'énergies fossiles (pour le chauffage, l'éclairage, les transports et l'industrie) et 1.6 Gt (20 %) de la déforestation et des pratiques agricoles. Ces émissions anthropiques ne sont qu'à moitié résorbées par les puits de carbone : 2.5 Gt par les

océans et 2 Gt par la végétation et les sols. Ce sont donc chaque année 3.6 Gt de carbone qui s'accumulent dans l'atmosphère en perturbant le climat⁽²⁾.

Les émissions du dioxyde de carbone proviennent schématiquement de deux niveaux : des sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique etc.) et, des sources de pollution concentrée (industries, centrales thermiques). Les efforts se concentrent sur les industries les plus grands émettrices de dioxyde de carbone. Au niveau mondial, les centrales thermiques alimentées au gaz naturel et au charbon constituent les principales cibles car actuellement elles émettent environ 40% des émissions mondiales de dioxyde de carbone d'origine anthropique^(2,3).

Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de réduire les émissions du dioxyde de carbone: (i) limiter la consommation d'énergies fossiles en améliorant en même temps l'efficacité énergétique (bâtiments, transports etc.), (ii) remplacer les énergies fossiles par d'autres sources d'énergie qui n'émettent pas ou très peu du dioxyde de carbone, telles que l'énergie nucléaire, l'énergie hydraulique, les biocarburants, les éoliennes, l'énergie solaire etc., (iii) éviter tout rejet du dioxyde de carbone dans l'atmosphère en captant ce gaz dès sa source de production et en le stockant dans le sous-sol en sites géologiques appropriés (Carbon Capture and Sequestration or CCS) où le dioxyde de carbone ne pourra plus contribuer au réchauffement climatique planétaire. Cette dernière technologie de CCS pourrait être mise en œuvre partout où les émissions de dioxyde de carbone sont concentrées, c'est-à-dire principalement dans les secteurs de la production d'électricité et de la grande industrie comme les cimenteries, les raffineries ou les centres sidérurgiques.

La séparation des gaz dans les fumées industrielles est un point important pour le développement de procédés de traitement (captage-transport-stockage). Il existe plusieurs techniques pour capter le dioxyde de carbone adaptées à la nature de l'effluent à traiter.

Le traitement des effluents post-combustions semble être le plus simple à mettre en place car il ne nécessiterait pas de modifications très importantes des installations existantes. Pour le captage post-combustion il existe les techniques suivantes⁽⁴⁾ : i) le captage par absorption 'chimique', ii) le captage par adsorption sur phase solide, iii) le captage par voie cryogénique, iv) le captage par séparation membranaire.

On notera par ailleurs, dans l'optique de réduction des émissions de gaz à effet de serre, les procédés oxy-combustion et précombustion. Les modifications nécessaires sur les schémas des procédés sont plus importantes⁽⁵⁾.

La technique la plus attractive pour la séparation d'un composé dans un mélange de gaz semble être l'absorption sélective à l'aide d'un liquide⁽⁷⁾. La sélectivité liée aux différentes interactions liquide-gaz est la base pour les procédés de séparation. Dans ces systèmes, la pression de vapeur de la phase liquide est un problème. La présence d'eau dans la phase gazeuse, par exemple, impose un procédé de séchage additionnel et ainsi l'augmentation du coût de traitement^(6,7).

Ces dernières années, des procédés technologiques pour le captage post-combustion des gaz acides par des solvants, réalisé dans une colonne d'absorption, ont été proposés⁽⁴⁾. La régénération du solvant dans ces procédés fonctionnant en cycles (Figure 1.2) nécessite un apport d'énergie. Le gaz extrait est comprimé, transporté et stocké.

A l'heure actuelle, l'utilisation de cette technologie de captage, compression, transport et stockage du dioxyde de carbone représente un coût total d'environ 60 euro par tonne de dioxyde de carbone évitée⁽¹⁰⁾. Le procédé du captage et compression représente environ 85% du coût global et constitue un enjeu économique considérable⁽⁸⁾.

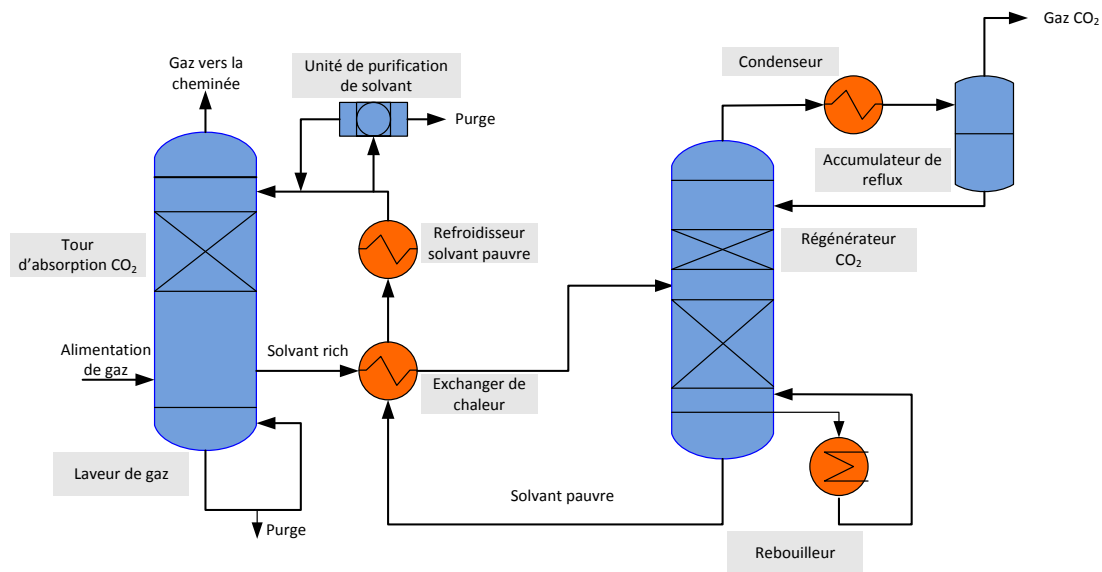


Figure 1.2. Représentation schématique d'un procédé de captage post-combustion de CO₂ par solvant

Il est alors nécessaire d'étudier l'absorption des gaz acides par de nouvelles solutions absorbantes. Les contraintes pour le développement de ces nouvelles solutions concernent, entre autres, une qualité d'absorption (taux et cinétique), une faible énergie de régénération, des faibles pressions de vapeur, une stabilité thermique et un prix raisonnable.

L'aspect économique de la régénération des solvants est actuellement sérieusement abordé dans le cadre du développement de nouveaux procédés de traitement des effluents gazeux.

Les absorbants sont classés en deux grandes catégories ; i) les absorbants "chimiques" qui combinent un processus chimique et un processus physique d'absorption simultanément et ii) les absorbants "physiques" où l'absorption du gaz ne se fait que par un processus de solvatation⁽⁹⁾.

Les absorbants "chimiques" sont par exemple des solutions aqueuses d'amines primaires, secondaires, tertiaires ou leurs mélanges. Ces solutions captent le dioxyde de carbone par une réaction acido-basique pour former des carbamates ou des hydrogénocarbonates d'ammonium. Elles sont utilisées pour traiter des flux de gaz contenant du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone, en évitant la présence de contaminants tels que COS et CS₂. La monoéthanolamine (MEA) est l'amine de référence pour les procédés d'élimination des gaz acides dans le gaz naturel et le gaz de synthèse⁽¹⁰⁾.

Dans le cas des absorbants "physiques", la régénération demande moins d'énergie. Le Sulfolane (Tetrahydrothiophene 1,1-dioxide, tetramethylene sulfone ou TMS) et le méthanol (procédé Rectisol)⁽¹⁰⁻¹²⁾ sont des exemples très utilisés pour traiter des fortes concentrations de gaz acides. Il existe également des mélanges de solvants "physiques" comme le Selexol, composé de diméthyléthers et de polyéthylèneglycols⁽⁵⁾. Les composés perfluorés (PFCs) sont des solvants physiques, thermiquement stables. Ils présentent de points d'ébullition élevés, de pressions de vapeurs moyennes, de moment dipolaires négligeables etc. Ces propriétés uniques conduisent à des solubilités du dioxyde de carbone élevées et de faibles énergies de régénération^(13,5). Les absorbants "physiques" peuvent être mélangés avec un absorbant "chimique"⁽¹⁴⁾.

Depuis quelques années, les recherches sont orientées vers d'autres types de solvants alternatifs, "chimiques" ou "physiques", avec de capacités de captage améliorées, moins volatiles, plus résistants à la dégradation thermique et nécessitant des énergies de régénération faibles.

La recherche de solvants idéaux et spécifiques pour la séparation de gaz et l'absorption du dioxyde de carbone a mené les études vers les liquides ioniques, des sels organiques qui restent à l'état liquide autour de la température ambiante. Ils peuvent être considérés comme des solvants alternatifs aux solvants précédemment indiqués. Les études physico chimiques et les études thermodynamiques sur ces solvants se sont beaucoup développées au cours de

cette dernière décennie. Le nombre des articles publiés par le site 'ISI Web of Knowledge'⁽¹⁵⁾ contenant le mot 'Ionic Liquid' dans tous les domaines scientifiques a exponentiellement augmenté (Figure 1.3).

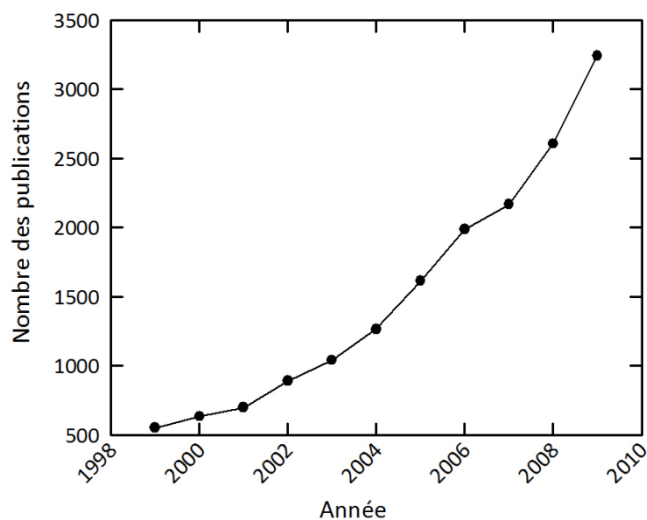


Figure 1.3. Nombre des publications tirées de 'ISI Web of Knowledge' contenant le mot 'Ionic Liquid' (tous domaines scientifiques confondus)

Le projet mené dans le cadre de cette thèse s'intègre dans les domaines d'intervention de l'ADEME en apportant des réponses au niveau du développement de technologies propres et économes. Il est identifié dans le programme du plan stratégique de recherche 2007/2010 : *captage et stockage du CO₂*. Le projet fait appel à des connaissances de caractère fondamental dans le domaine de l'étude et l'interprétation des propriétés physico chimiques et de solvation en milieu liquide ionique.

1.2. Liquides ioniques – Absorption des gaz

1.2.1. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont de composés uniquement constitués d'ions. Le nombre théorique des combinaisons possibles cation-anion est de l'ordre de 10^{18} , qui fait que cette classe de composés est une des plus grandes dans la science de la chimie. Aujourd'hui, plus de 350 liquides ioniques sont disponibles commercialement⁽¹⁶⁾.

L'étude de cette classe de solvants par la communauté scientifique et industrielle est justifiée par les propriétés uniques des liquides ioniques.

Les liquides ioniques présentent des températures de fusions proches ou inférieures à la température ambiante et restent à l'état liquide dans une large gamme de température⁽¹⁷⁾. Dans la plupart de cas, les cations sont organiques et volumineux, tandis que les anions peuvent être organiques ou inorganiques et plus petits⁽¹⁸⁾. L'objectif général en synthèse est de combiner différents types d'ions pour obtenir des sels qui resteront liquides autour de la température ambiante. Pour satisfaire cela, les liquides ioniques seront constitués d'ions asymétriques. La taille importante du cation par exemple, permet la délocalisation des charges au sein de la molécule et ainsi une réduction de l'énergie réticulaire⁽¹⁹⁾.

Une autre propriété très importante, qui permet aux liquides ioniques d'être impliqués dans des applications à très hautes températures ou à très basses pressions, est que leur pression de vapeur est quasiment nulle⁽²⁰⁾. Contrairement aux sels fondus classiques, les interactions coulombiennes réduites entre les ions limitent la formation de paires d'ions nécessaires à la volatilisation. Pour obtenir des liquides ioniques avec des pressions de vapeurs négligeables, les ions doivent se répartir de façon uniforme, chaque ion est entouré d'une coque symétrique de la charge opposée. C'est cette distribution qui minimise l'énergie potentielle électrostatique⁽²¹⁾.

Autre propriété intéressante de ces solvants est qu'ils sont non-inflammables et facilement recyclables⁽²²⁾. Ils peuvent être hydrophiles ou hydrophobes⁽²³⁾ selon la nature de l'anion. Ils présentent de larges fenêtres électrochimiques, des conductivités et des capacités

calorifiques élevées. La miscibilité avec l'eau ou avec des solutés organiques ou inorganiques est modulable⁽¹⁶⁾.

La nature et la taille des ions vont entraîner des changements des propriétés physico chimiques (densité, viscosité, ...)^(24,25) et des capacités à dissoudre des composés organiques, inorganiques, ou des gaz⁽²⁶⁾. La modulation de toutes ces propriétés par un choix judicieux de combinaisons d'ions fait que les liquides ioniques sont considérés comme des solvants "à façon" (Designer Solvents).

Les technologies qui impliquent ou impliqueront l'utilisation des liquides ioniques pourront par ailleurs rendre les procédés chimiques plus "verts"⁽²⁷⁾.

1.2.1.1. Exemples des liquides ioniques

Les cations les plus utilisés sont basés sur l'imidazolium, le pyrrolidinium, le pyridinium, le phosphonium, l'ammonium et le sulfonium. Les anions sont aussi très variés, nous trouvons des halogénures (chlorures, bromures, iodures), des anions inorganiques plus complexes (tetrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$), hexafluorophosphate $[\text{PF}_6]^-$, tris[pentafluoroethyl]trifluorophosphate ou $[\text{eFAP}]^-$ $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$, bis[trifluoromethylsulfonyl]amide $[\text{NTf}_2]^-$) ou des anions organiques (acétate $[\text{OAC}]^-$, lactate $[\text{Lac}]^-$).

Des exemples représentatifs de cations et d'anions⁽²⁸⁾ sont présentés dans la Figure 1.4.

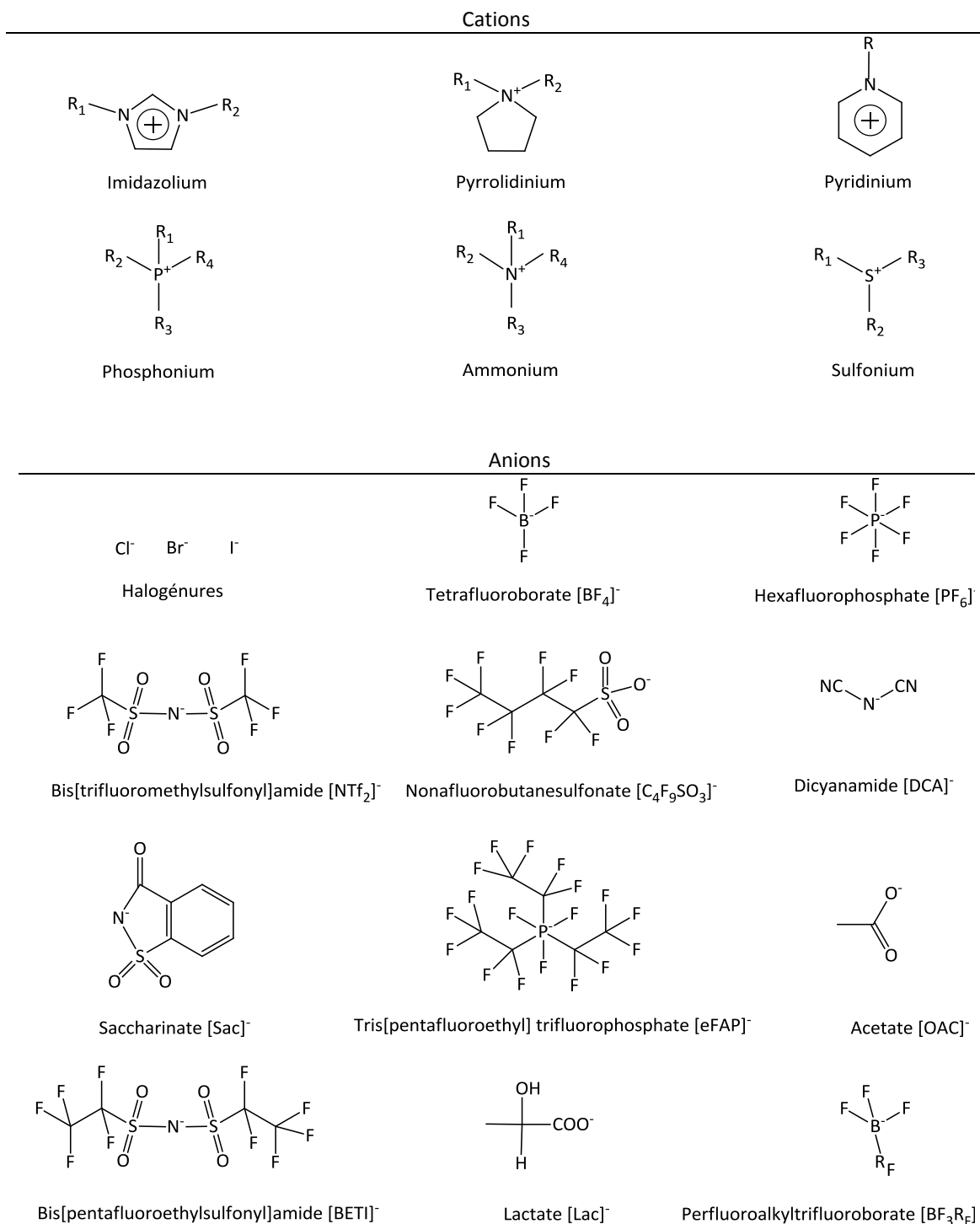


Figure 1.4. Exemples de cations et d'anions pour la formation des liquides ioniques. R_i représente une chaîne alkyle

1.2.1.2. Applications des liquides ioniques

Grâce aux propriétés uniques et modulables des liquides ioniques, les applications technologiques de ces solvants ont connu un véritable essor ces dernières années. Plusieurs brevets sur des liquides ioniques ou des procédés sont déposés⁽²⁹⁾. Le premier déposé en 1934 concerne par exemple la dissolution de la cellulose dans le benzyl-pyridinium chlorure⁽³⁰⁾.

Nous trouvons des liquides ioniques proposés pour des techniques de séparation^(31,32), en chimie analytique⁽³³⁾, en catalyse hétérogène et homogène⁽³⁴⁻³⁶⁾, comme milieux pour des réactions biologiques⁽³⁷⁾, enzymatiques⁽³⁷⁾, électrochimiques⁽³⁸⁾, comme fluides de référence dans les thermomètres⁽³⁹⁾, dans la synthèse de matériaux utilisés pour la fabrication des semi-conducteurs⁽⁴⁰⁾, pour la conception d'un télescope lunaire⁽⁴¹⁾, comme piston pour la compression et le stockage de gaz⁽⁴²⁾, comme additifs dans les lubrifiants⁽⁴³⁾, dans des cosmétiques, des produits pharmaceutiques⁽⁴⁴⁾ etc.

L'IFP *Energies Nouvelles* a breveté le processus Difasol⁽⁴⁵⁾ de dimérisation d'alcènes à chaîne courte en alcènes ramifiés de poids moléculaire élevé en milieu liquide ionique.

Le procédé 'BASIL' de la société BASF est une utilisation industrielle des liquides ioniques pour la synthèse d'alkoxyphenylphosphines⁽⁴⁶⁾.

La Figure 1.5 résume les champs d'applications industrielles des liquides ioniques⁽²²⁾.

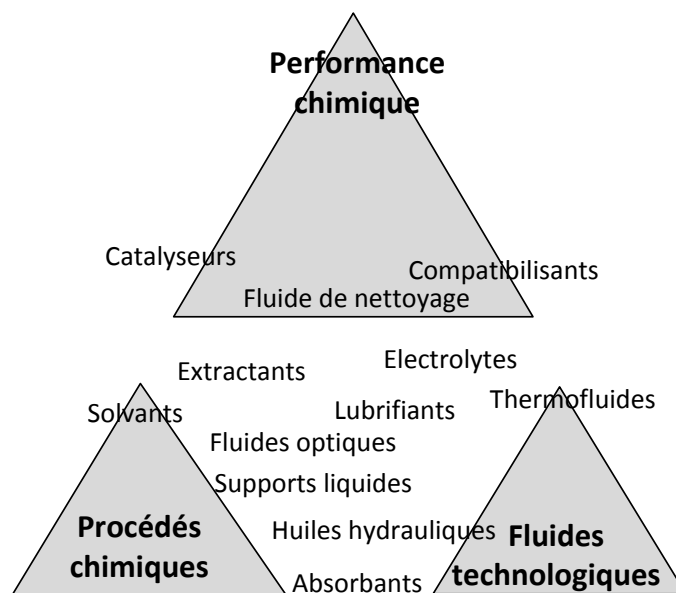


Figure 1.5. Champs d'applications industrielles des liquides ioniques⁽²²⁾

1.2.1.3. Impact environnemental des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont souvent cités comme solvants non-nuisibles pour l'environnement, surtout à cause de leur pression de vapeur négligeable. L'évaluation de leur impact environnemental est cependant encore limitée.

Plusieurs auteurs^(47,48) ont mentionné le manque des données toxicologiques. Le fait que les liquides ioniques sont quasiment non-volatils n'est pas synonyme à l'absence d'impact environnemental. Des nombreux liquides ioniques sont solubles dans l'eau, donc ils pourront pénétrer dans l'environnement aquatique par déversements accidentels ou en fin de cycle de vie. Les liquides ioniques les plus couramment utilisés, le [C₄mim][BF₄] et le [C₄mim][PF₆], sont connus pour leur instabilité en présence d'eau, formant des acides phosphoriques et fluorhydriques⁽⁴⁴⁾.

L'écotoxicologie est la discipline, située à l'interface entre l'écologie et la toxicologie, qui prend en compte les effets des substances toxiques sur les écosystèmes. Les études écotoxicologiques sont menées pour comprendre l'influence des liquides ioniques sur les activités enzymatiques, les cellules ou les micro-organismes. On attribue ainsi un niveau EC₅₀ (Concentration Efficace représentant la concentration où 50% de l'effet maximal est observé).

Selon différents travaux⁽⁴⁹⁻⁵⁴⁾ l'anion a un impact sur la toxicité moins important que celui du cation. Les liquides ioniques associés avec des anions hydrophiles comme [BF₄]⁻ sont plus dangereux que les liquides ioniques associés avec des anions hydrophobes comme [EtSO₄]⁻. [NTf₂]⁻ est un cas particulier d'anion hydrophobe ayant un impact écotoxicologique important. Pour les liquides ioniques associés au cation 1-alkyl-3-methylimidazolium ou 1-alkyl-3-methylpyridinium, la toxicité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle.

1.2.2. Solubilité des gaz dans les liquides ioniques

Les études sur la solubilité des gaz ont commencé vers les années 2000⁽⁵⁵⁾ dans le cadre de l'utilisation des liquides ioniques en milieux réactionnels (réactions d'hydrogénation, d'oxydation, d'hydroformulation etc.)^(56,36). Ensuite, la solubilité des gaz a été étudiée pour évaluer le potentiel d'utilisation des liquides ioniques pour le stockage et la séparation des gaz⁽⁵⁷⁾. Pour des applications de séparation de gaz et de captage de dioxyde de carbone, il faut impérativement connaître la solubilité, la sélectivité ainsi que les propriétés de transport des

gaz dans les liquides ioniques. Les liquides ioniques ont ainsi été proposés pour l'élimination du dioxyde de carbone dans les fumées post-combustions et le gaz naturel⁽⁵⁸⁻⁶³⁾.

1.2.2.1. Solubilité du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques

Selon des études de la littérature⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾, la solubilité de dioxyde de carbone dans le liquide ionique $[C_4mim][PF_6]$ est beaucoup plus importante (d'un à trois ordre de grandeur) comparée à celles d'autres gaz, comme les hydrocarbures légers (méthane et éthane), ou encore l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Le Tableau 1.1 montre les constantes de Henry de ces gaz dans le $[C_4mim][PF_6]$. Les liquides ioniques se présentent alors comme une solution pour le captage sélectif et direct de dioxyde de carbone.

Tableau 1.1. Constantes de Henry dans le liquide ionique $[bmim][PF_6]$ ⁽⁶⁴⁾

Gaz	K_H (bar)		
	10 °C	25 °C	50 °C
CO ₂	38.7 ± 0.4	53.4 ± 0.3	81.3 ± 0.5
CH ₄	1480 ± 110	1690 ± 180	1310 ± 290
C ₂ H ₆	284 ± 47	355 ± 36	404 ± 41
N ₂	ND	ND	ND
O ₂	23000 ± 15000	8000 ± 5400	1550 ± 170

Les premières études de solubilité de gaz dans de liquides ioniques ont été focalisées sur des systèmes binaires CO₂+ $[C_4mim][BF_4]$ et CO₂+ $[C_4mim][PF_6]$ (liquides ioniques associés à des anions fluorés). Concernant le système CO₂+ $[C_4mim][BF_4]$ ⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾ à 298 K, la constante de Henry K_H est de l'ordre de 57 ± 2 bar. Dans le cas du système CO₂+ $[C_4mim][PF_6]$ ^(64,71,66,72) à 298 K, la solubilité du CO₂ est légèrement plus élevée ($K_H = 53 ± 2$ bar).

Par la suite, d'autres systèmes {CO₂-liquide ionique}, avec des liquides ioniques associés aux nombreux anions ont été étudiés dans la littérature. La Figure 1.6 représente la fraction molaire de dioxyde de carbone en fonction de la pression, à 298 K, dans des liquides ioniques basés sur le cation $[C_4mim]^+$ et associés à différents anions⁽⁷³⁾. Selon les études réalisées par Aki *et al.*⁽⁷³⁾ et Anthony *et al.*⁽⁶⁷⁾, la nature de l'anion exerce un effet très important sur la solubilité du gaz carbonique. De plus, l'étude de Aki *et al.*⁽⁷³⁾ montre que la longueur de la chaîne alkyle des cations 1-alkyl-3-methylimidazolium, associés à l'anion $[NTf_2]^-$ n'affecte pas significativement la solubilité de dioxyde de carbone (Figure 1.7). L'évolution

faible de solubilité avec la longueur de la chaîne alkyle du cation est également observée pour les liquides ioniques associés avec des anions autres que le $[\text{NTf}_2]^-$, comme le $[\text{PF}_6]^-$ et le $[\text{BF}_4]^-$ ^(74,75). La solubilité de dioxyde de carbone est plus affectée par la nature de l'anion que par les changements de la chaîne alkyle dans le cation 1-alkyl-3-methylimidazolium.

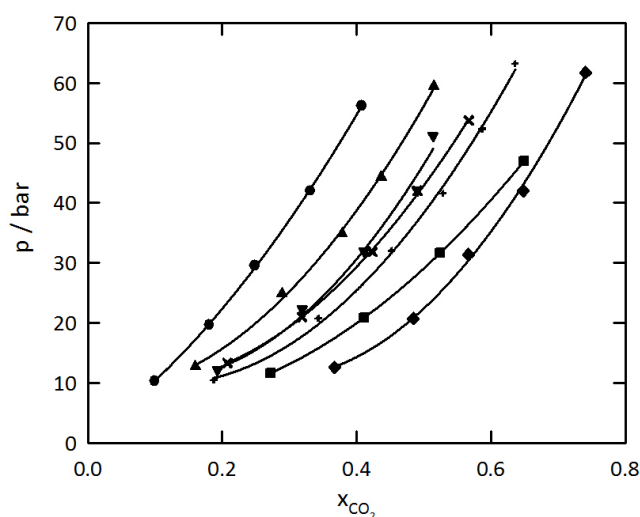


Figure 1.6. Effet de l'anion et de la pression sur la solubilité du CO_2 dans des liquides ioniques basés sur le cation $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ à $298 \text{ K}^{(73)}$. ● $[\text{NO}_3]^-$; ▲ $[\text{DCA}]^-$; ▼ $[\text{BF}_4]^-$; × $[\text{PF}_6]^-$; + $[\text{TfO}]^-$; ■ $[\text{NTf}_2]^-$; ◆ $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$

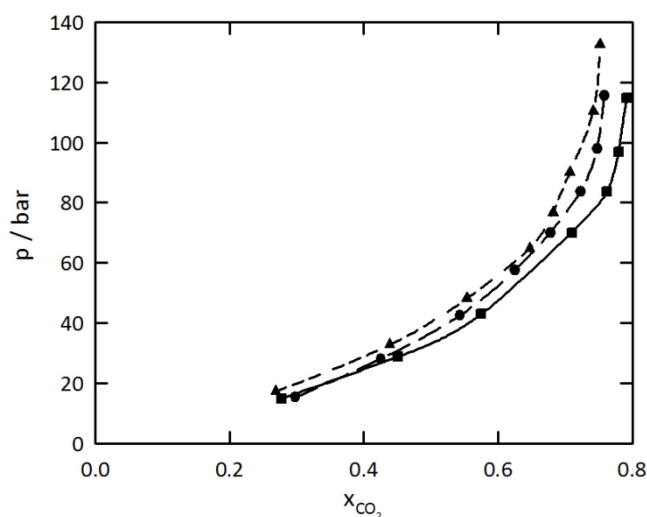


Figure 1.7. Effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation sur la solubilité du CO_2 dans des liquides ioniques basés sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ à $313 \text{ K}^{(73)}$. ▲ $[\text{C}_4\text{mim}]^+$; ● $[\text{C}_6\text{mim}]^+$; ■ $[\text{C}_8\text{mim}]^+$

Fluorination des cations

Selon des études de la littérature, la solubilité de dioxyde de carbone peut être améliorée par la fluorination du cation et/ou de l'anion.

Concernant la fluorination des cations, Baltus *et al.*⁽⁷⁶⁾ ont publié des données de solubilité du dioxyde de carbone dans le liquide ionique 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-3-methylimidazolium bis[trifluorométhylsulfonyl]amide ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$). L'objectif de leur travail était d'améliorer la capacité du liquide ionique pour absorber le gaz carbonique. La valeur de la constante de Henry à 298 K pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est de 4.5 ± 1 bar, tandis que pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ elle est de 30 ± 2 bar. Ceci est un résultat remarquable. Cependant les données de Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾ avec le même liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sont largement différentes. Leur valeur de constante de Henry est $K_H = 27.3 \pm 0.2$ bar à 298 K, soit 6 fois plus élevée que celle de Baltus *et al.*⁽⁷⁶⁾. De plus, Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾ ont communiqué des valeurs de la constante de Henry pour la dissolution de dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_9\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et dans le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ de $K_H = 28.4 \pm 0.1$ bar et $K_H = 31.6 \pm 0.2$ bar, à 298 K. Ceci indique que la valeur de Baltus *et al.*⁽⁷⁶⁾ pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est discutable.

Nous observons que la fluorination du cation des liquides ioniques peut améliorer d'environ 11% la solubilité de dioxyde de carbone.

Fluorination des anions

Pringle *et al.*⁽⁷⁸⁾ ont étudié l'effet de substitution des atomes de fluor aux atomes d'hydrogène dans l'anion bis[méthanesulfonyl]amide ($[\text{Nmes}_2]$). L'anion fluoré obtenu ($[\text{NTf}_2]^-$) a énormément amélioré la solubilité de dioxyde de carbone. Ceci est évident avec la comparaison des constantes de Henry à 293 K, $K_H = 77 \pm 8$ bar pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Nmes}_2]$ et $K_H = 48 \pm 6$ bar pour $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Des anions qui contiennent de degrés de fluorination plus élevés que l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ ont été aussi étudiés. Kilaru and Scovazzo⁽⁷⁹⁾ ont montré que cette augmentation de fluorination de l'anion (bis[pentafluoroéthylsulfonyl]amide ou [BETI]) améliore la solubilité du dioxyde de carbone d'environ +19 %. Par contre, Moganty et Baltus⁽¹⁹⁾ ont publié des valeurs controversées puisque dans leur travail la solubilité du dioxyde de carbone diminue légèrement avec la présence de l'anion [BETI]⁻ associés avec des liquides ioniques basés sur le 1-methylimidazolium. Il faut noter que les valeurs de constante d'Henry obtenues par Moganty

et Baltus⁽¹⁹⁾ pour tous les liquides ioniques étudiés dans leur travail, sont systématiquement plus faible (environ 10 %) par rapport aux données de la littérature.

Liquides ioniques à tâche spécifique

Des liquides ioniques qui contiennent des groupements fonctionnalisés sur l'anion ou le cation ont été proposés dans la littérature^(6,80-83). L'objectif de ces études est de coupler les propriétés uniques des liquides ioniques avec un processus d'absorption chimique et physique, conduisant à des quantités de dioxyde de carbone absorbées plus importantes que celles dans les liquides ioniques conventionnels (absorption physique). Dans certains cas, ces liquides ioniques à tâche spécifique peuvent absorber réversiblement une mole de dioxyde de carbone par mole de liquide ionique, ce qui est comparable aux capacités d'absorption obtenues avec les solutions aqueuses d'amines⁽⁶³⁾.

Le Tableau 1.2 regroupe des exemples de constantes de Henry du dioxyde de carbone dans différents liquides ioniques.

Tableau 1.2. Exemples de constantes de Henry du CO₂ dans les liquides ioniques.

Liquide ionique	T / K	K _H / bar	Référence
[C ₂ mim][DCA]	303.15	79.0	[71]
[C ₂ mim][EtSO ₄]	303.15	97.8	[84]
	303.39	94.4	[85]
[C ₄ mim][C ₈ SO ₄]	303.15	64.8	[85]
[C ₄ mim][BF ₄]	298.15	59.0	[67]
	298.15	56.5	[68]
	298.15	55.8	[86]
	298.15	56.0	[69]
	298.15	55.0	[87]
	298.15	52.9	[83]
	303.00	66.0	[70]
	303.38	61.6	[65]
[C ₄ mmim][BF ₄]	298.15	61.0	[68]
[C ₄ mim][PF ₆]	298.15	53.4	[64]
	298.15	51.7	[87]
	298.15	52.6	[83]

Tableau 1.2 (Suite). Exemples de constantes de Henry du CO₂ dans les liquides ioniques.

Liquide ionique	T / K	K _H / bar	Référence
	298.00	47.1	[88]
	303.15	59.8	[89]
	303.38	57.1	[66]
	313.15	69.6	[90]
[C ₄ mim][PF ₆]	298.15	61.8	[90]
[C ₂ mim][NMe ₂]	293.00	77.0	[78]
[C ₂ mim][NTf ₂]	293.00	48.0	[78]
	293.39	31.1	[91]
[C ₂ mmim][NTf ₂]	298.15	39.6	[68]
[C ₄ mim][NTf ₂]	298.15	33.0	[67]
	298.15	37.0	[76]
	298.15	34.3	[69]
	303.00	33.4	[70]
	303.22	36.4	[91]
[C ₆ mim][NTf ₂]	298.15	31.6	[92]
	298.15	35.0	[76]
	298.15	31.6	[77]
	298.15	34.5	[93]
	298.15	28.6	[19]
	293.00	27.8	[94]
	298.06	29.5	[95]
[C ₈ mim][NTf ₂]	298.15	30.0	[76]
[C ₁₀ cmim][NTf ₂]	298.15	29.4	[86]
[C ₄ mpy][NTf ₂]	298.15	33.0	[69]
[C ₆ mpy][NTf ₂]	298.15	32.8	[92]
[C ₁ COOC ₅ mIm][NTf ₂]	303.44	34.1	[96]
[C ₂ mim][BETI]	298.15	33.0	[19]
[P ₍₁₄₎₆₆₆][NTf ₂]	303.15	33.4	[97]
[C ₆ H ₄ F ₉ mim][NTf ₂]	298.15	28.4	[77]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	298.15	27.3	[77]
	298.15	4.6	[76]

Tableau 1.2 (Suite). Exemples de constantes de Henry du CO₂ dans les liquides ioniques.

Liquide ionique	T / K	K _H / bar	Référence
[C ₆ mim][eFAP]	298.15	25.2	[77]
	298.15	22.8	[83]
	298.60	23.7	[98]
TEGO IL K5	300.00	27.1	[99]

Solubilité d'autres gaz dans les liquides ioniques

La solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques est une donnée très importante pour évaluer la capacité d'utilisation de ces solvants dans des applications industrielles de captage. Elle n'est cependant pas suffisante pour qualifier des absorbants potentiels. Les données de solubilité d'autres gaz sont aussi nécessaires pour évaluer leurs sélectivités.

Les effluents gazeux à traiter peuvent contenir plusieurs gaz comme de l'azote, du dioxyde de carbone, de l'oxygène, des hydrocarbures ou de l'eau⁽¹⁰⁰⁾. La présence d'autres gaz comme les gaz inertes, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène sont également à prendre en compte. Le tableau 1.3 regroupe quelques données sélectionnées de la littérature, sur la solubilité des gaz, autres que le dioxyde de carbone, dans différents liquides ioniques.

Il faut noter que le dioxyde de soufre est le gaz le plus soluble (environ un ordre de grandeur) devant le sulfure d'hydrogène et le protoxyde d'azote. L'hydrogène est le gaz le moins soluble.

Tableau 1.3. Constante de Henry pour la dissolution de gaz autres que CO₂ dans des liquides ioniques.

Liquide ionique	T / K	K _H / bar	Référence
O ₂			
[C ₄ mim][BF ₄]	314.09	368	[101]
	323.23	1712	[65]
[C ₄ mim][PF ₆]	323.23	1315	[65]
	323.15	1200	[67]
[C ₄ mim][NTf ₂]	298.15	1730	[67]
H ₂			
[C ₄ mim][BF ₄]	303.33	2144	[65]
[C ₄ mim][PF ₆]	303.39	1988	[66]
[C ₄ mim][NTf ₂]	303.24	1427	[91]
[C ₆ mim][NTf ₂]	298.15	1800	[93]
	303.42	1317	[95]
[C ₂ mim][EtSO ₄]	303.41	2067	[85]
[C ₄ mim][C ₈ SO ₄]	313.33	1892	[85]
[C ₁ COOC ₅ mIm][NTf ₂]	303.43	1666	[96]
N ₂			
[C ₄ mim][BF ₄]	303.38	1781	[65]
[C ₄ mim][PF ₆]	303.40	1295	[66]
[C ₆ mim][NTf ₂]	298.15	1000	[93]
C ₂ H ₆			
[C ₄ mim][BF ₄]	303.42	317	[65]
	313.15	416	[90]
[C ₄ mim][PF ₆]	303.38	253	[66]
	298.15	336	[67]
[C ₄ mim][NTf ₂]	298.15	97.0	[67]
[C ₆ mim][NTf ₂]	303.45	73.7	[95]
N ₂ O			
[C ₄ mim][NTf ₂]	298.15	33.6	[67]
SO ₂			
[C ₆ mim][NTf ₂]	298.15	1.64	[92]
[C ₆ mpy][NTf ₂]	298.15	1.54	[92]

Tableau 1.3 (Suite). Constante de Henry pour la dissolution de gaz autres que CO₂ dans des liquides ioniques.

Liquide ionique	T / K	K _H / bar	Référence
[C ₄ mim][BF ₄]	298.15	1.04	[102]
[C ₄ mim][PF ₆]	298.15	1.12	[102]
[C ₄ mim][NTf ₂]	298.15	1.10	[102]
H ₂ S			
[C ₄ mim][BF ₄]	303.15	15.5	[103]
[C ₄ mim][PF ₆]	298.15	14.3	[104]
	303.15	18.6	[103]
[C ₄ mim][NTf ₂]	313.15	16.5	[103]
[C ₆ mim][BF ₄]	303.15	12.5	[105]
[C ₆ mim][PF ₆]	303.15	17.9	[105]
[C ₆ mim][NTf ₂]	303.15	17.4	[105]
TEGO IL K5	300.00	23.5	[99]
[C ₂ mim][EtSO ₄]	303.15	60.7	[84]

1.3. Objectifs et stratégie de la thèse

La problématique de ce travail est d'examiner la capacité de liquides ioniques pour des applications industrielles de séparation et de captage du dioxyde de carbone. Notre objectif principal porte sur la modification structurale des liquides ioniques afin d'améliorer l'absorption sélective du gaz carbonique. Ce travail a aussi pour objectif la mise en évidence des mécanismes moléculaires de solvation des gaz dans ces solvants.

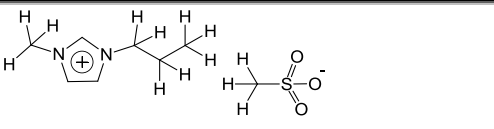
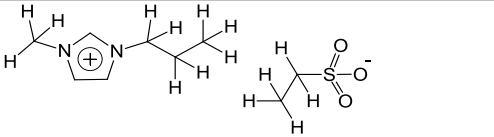
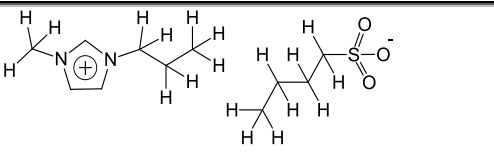
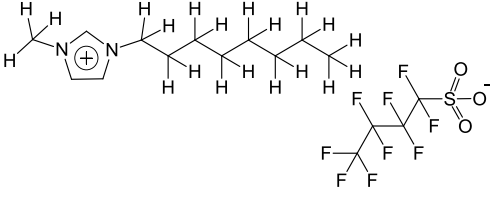
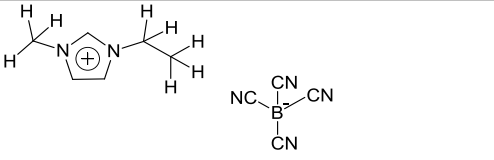
Après avoir analysé les données de la littérature sur le captage du dioxyde de carbone par des liquides ioniques, nous avons orienté notre recherche vers la possibilité d'ajouter des chaînes alkyles fluorées sur le cation et/ou l'anion. Notre intérêt est de combiner les propriétés uniques et modulables des liquides ioniques avec l'affinité connue du dioxyde de carbone pour les chaînes fluorées. Étant donné de la diversité d'études concernant les liquides ioniques, l'accomplissement des challenges dans ce projet demande impérativement la mise au point de la recherche fondamentale et multidisciplinaire. L'étude des propriétés thermophysiques et thermodynamiques des liquides ioniques en fonction de leur structure sont des facteurs clés pour comprendre les phénomènes de solvation et ainsi imaginer et construire des molécules adaptées à des applications spécifiques. Ainsi, la stratégie de la recherche dans ce projet a été planifiée de façon suivante :

Dans un premier temps, nous avons identifié et sélectionné les liquides ioniques à étudier, représentés dans le Tableau 1.4. Trois liquides ioniques ont été synthétisés au cours de ce projet, en collaboration avec un laboratoire en France (laboratoire de Synthèse Et Etudes de Systèmes à Intérêt Biologique (SEESIB) à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand), ainsi qu'à l'étranger (laboratoire QUILL (Queen's University Ionic Liquid Laboratory) à l'université Queen's de Belfast en Irlande du Nord). Les autres liquides ioniques étudiés, ont été fournis par des collaborateurs ou obtenus auprès de fournisseurs commerciaux.

Tableau 1.4. Formules moléculaires, noms, abréviations et origines des liquides ioniques

Liquide ionique	Nom	Abréviation	origine
	1-hexyl-3-methylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] amide	[C ₆ mim] [NTf ₂]	Iolitec (Allemagne)
	1-octyl-3-methylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] amide	[C ₈ mim] [NTf ₂]	QUILL Center (Belfast)
	1-decyl-3-methylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] amide	[C ₁₀ mim] [NTf ₂]	QUILL Center (Belfast)
	1-octyl-3-methylimidazolium bis[pentafluoroethylsulfonyl] amide	[C ₈ mim] [BETI]	Synthétisé, QUILL Center (Belfast)
	1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctyl)-3- methylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] amide	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim] [NTf ₂]	Synthétisé, SESIB et QUILL Center (Belfast)
	1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- tridecafluorooctyl)-3- methylimidazolium bis[pentafluoroethylsulfonyl] amide	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim] [BETI]	Synthétisé, SESIB et QUILL Center (Belfast)
	1-ethyl-3-methylimidazolium tris[pentafluoroethyl] trifluorophosphate	[C ₂ mim] [eFAP]	Merck, (Allemagne)
	1-hexyl-3-methylimidazolium tris[pentafluoroethyl] trifluorophosphate	[C ₆ mim] [eFAP]	Merck, (Allemagne)

Tableau 1.4 (Suite). Formules moléculaires, noms, abréviations et origines des liquides ioniques

Liquide ionique	Nom	Abréviation	origine
	1-propyl-3-methylimidazolium methylsulfonate	[C ₃ mim] [C ₁ SO ₃]	ITQB 2 (Lisbon)
	1-propyl-3-methylimidazolium ethylsulfonate	[C ₃ mim] [C ₂ SO ₃]	ITQB 2 (Lisbon)
	1-propyl-3-methylimidazolium butylsulfonate	[C ₃ mim] [C ₄ SO ₃]	ITQB 2 (Lisbon)
	1-octyl-3-methylimidazolium Nonafluorobutanesulfonate	[C ₈ mim] [C ₄ F ₉ SO ₃]	Solvionic, Toulouse
	1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	[C ₂ mim] [BCN ₄]	Merck, (Allemagne)

Globalement, les liquides ioniques étudiés ont été classés dans quatre familles différentes :

1. Liquides ioniques [C_nmim][eFAP], (n = 2, 6)
2. Liquides ioniques [C_nmim][NTf₂] (n=8, 10)
3. Liquides ioniques [C_nmim][C_kSO₃], (n = 3, 8 ; C_k = chaîne alkyle hydrogénée ou fluorée)
4. Liquides ioniques fluorés

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés thermophysiques des liquides ioniques purs. La détermination de la masse volumique a été effectuée en fonction de la pression (jusqu'à 25 MPa) et de la température entre 293 K et 343 K. Ensuite, nous avons étudié l'effet de la nature des ions, composants les liquides ioniques purs, sur la viscosité à pression atmosphérique, et pour des températures comprises entre 293 K et 373 K. Enfin, la stabilité thermique de ces solvants a été examinée par la mesure des températures de transition de phases et des températures de décomposition.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux propriétés thermodynamiques de mélanges des liquides ioniques avec des solutés gazeux et liquides. Tout d'abord, la miscibilité des différents liquides ioniques avec l'eau a été déterminée à deux températures (303.40 K et 315.10 K). Ensuite, nous avons utilisé deux approches pour caractériser la dissolution du dioxyde de carbone dans les milieux liquides ioniques : expérimentale et par simulation moléculaire. Ainsi, nous avons déterminé expérimentalement la solubilité des cinq gaz (dioxyde de carbone (CO₂), éthane (C₂H₆), azote (N₂), hydrogène (H₂) et protoxyde d'azote (N₂O)), dans les liquides ioniques en fonction de la température, comprise entre 298 K et 343 K et pour des pressions proches de la pression atmosphérique. Pour les liquides ioniques [C_nmim][NTf₂] (n=8 et 10) et [C_nmim][eFAP] (n=2 et 6), nous avons étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation sur la solubilité des gaz. Par la suite, nous avons pu avancer notre recherche en étudiant l'impact de la fluorination partielle du cation [C₈mim]⁺ (pour obtenir le [C₈H₄F₁₃mim]⁺) ainsi que de l'ajout des groupements fluoroalkyles (-CF₂) sur l'anion [NTf₂] (pour obtenir le [BETI]) sur l'absorption des gaz. Pour ces quatre liquides ioniques purs ([C₈mim][NTf₂], [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], [C₈mim][BETI] et [C₈H₄F₁₃mim][BETI]) et leurs solutions avec des gaz, nous avons utilisé l'outil de simulation moléculaire pour identifier les sites préférentiels de solvation de deux gaz – le dioxyde de carbone et l'éthane - dans les quatre liquides ioniques et proposer des mécanismes moléculaires de solvation de ce gaz. Notre intérêt pour l'étude de nouveaux liquides nous a amené à envisager les liquides ioniques associés avec des anions alkylsulfonates. Les capacités d'absorption du dioxyde de carbone en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de l'anion et de la fluorination de l'anion ont été examinées. Le coefficient de diffusion des différents gaz a été calculé à différentes températures pour certains liquides ioniques. Finalement, nous avons pu mesurer directement l'enthalpie d'absorption du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques [C₆mim][NTf₂] et [C₈mim][NTf₂] en fonction de la pression (jusqu'à 5 MPa) à 313 K, à l'aide d'une technique calorimétrique à écoulement. Cette mesure permet aussi la détermination indirecte de la solubilité du dioxyde de carbone dans les deux liquides ioniques en fonction de la pression (jusqu'à 5 Mpa) à 313 K.

La sélection des gaz à étudier a été faite en vue de l'intérêt pour la recherche fondamentale (structure et nature de gaz) ainsi que pour l'utilisation des données dans le domaine des procédés industriels (en tant que constituant d'effluents gazeux). Le dioxyde de carbone, considéré comme le plus important gaz à effet de serre (GES) anthropique, et l'azote, sont des composants gazeux majeurs des effluents industriels post-combustion. Les deux gaz

présentent un moment quadripolaire. L'éthane et l'hydrogène sont des gaz apolaires, répandus, l'un dans certaines fumées industrielles et le gaz naturel, et l'autre dans des milieux réactionnels. Finalement, le protoxyde d'azote est un GES important (produit largement par le secteur agricole), qui présente un moment dipolaire. Le protoxyde d'azote peut 'simuler' le comportement des oxydes d'azote (NO_x) durant le procédé de captage par des liquides ioniques.

2. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Synthèse des liquides ioniques fluorés

La synthèse de liquides ioniques peut généralement être divisée en deux étapes qui sont l'élaboration du cation et le changement d'anion. Le Schéma 2.1 illustre ces étapes⁽¹⁰²⁾. Le cation souhaité est formé par une réaction de quaternisation où un produit associé à l'anion halogénure est obtenu. Le changement d'anion est réalisé par une métathèse d'ion d'halogénure.

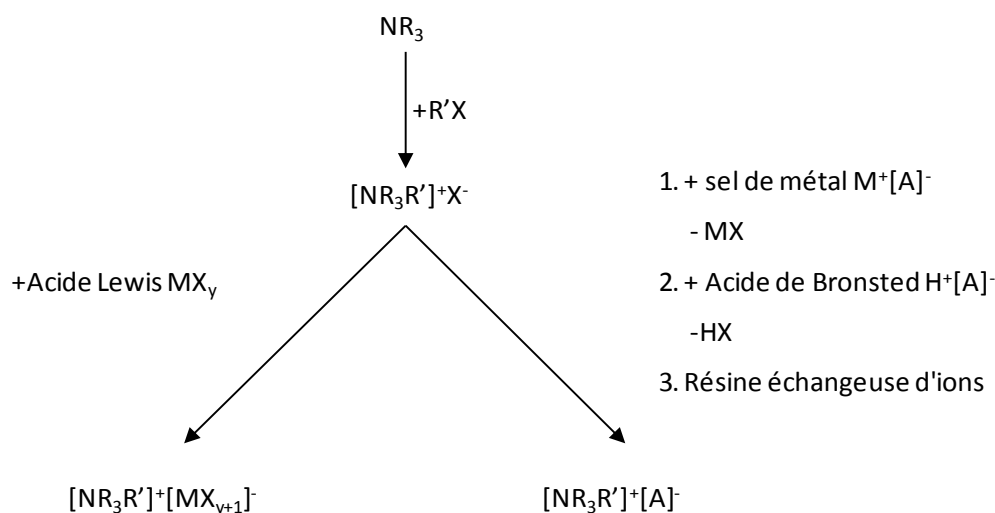
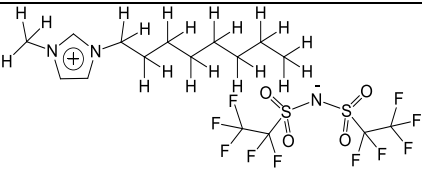
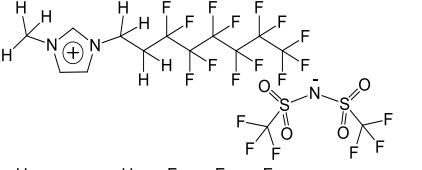
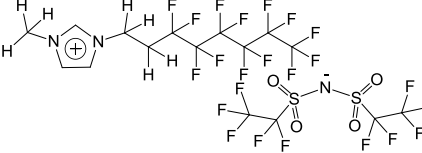


Schéma 2.1. Etapes typiques pour la synthèse de liquides ioniques. $[\text{NR}_3\text{R}']^+$: cation d'ammonium quaternaire ; X^- : anion halogénure ; A^- : anion de changement pour obtenir le liquide ionique final ; M : métal

Dans ce projet, trois liquides ioniques ont été synthétisés en collaboration avec le laboratoire de Synthèse Et Etudes de Systèmes à Intérêt Biologique (SEESIB) à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et le laboratoire QUILL (Queen's University Ionic Liquid Laboratory) à l'université Queen's de Belfast en Irlande du Nord (Tableau 2.1).

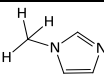

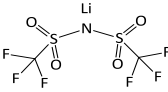
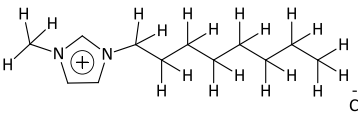
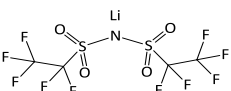
Tableau 2.1. Formules moléculaires, noms, abréviations et origines des liquides ioniques synthétisés

Liquide ionique	Nom	Abréviation	Origine
	1-octyl-3-methylimidazolium bis[pentafluoroethylsulfonyl] amide	[C ₈ mim][BETI]	QUILL
	1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-3-methylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] amide	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	SEESIB et QUILL
	1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-3-methylimidazolium bis[pentafluoroethylsulfonyl] amide	[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	SEESIB et QUILL

Les résultats de caractérisation par RNM ainsi que par analyse élémentaire des liquides ioniques synthétisés sont groupés dans l'Annexe A.

Afin de réaliser la synthèse des trois liquides ioniques, cinq réactifs ont été utilisés (Tableau 2.2), dont le 1-méthylimidazole qui doit être préalablement distillé afin d'obtenir un produit le plus pur possible pour éviter les réactions secondaires.

Tableau 2.2. Réactifs utilisés pour la synthèse des liquides ioniques

Réactif	Nom	Pureté / mole	Fournisseur
	1-méthylimidazole	99%	Fluorochem
	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl iodide	97%	Fluorochem
	Lithium de bis[trifluoromethylsulfonyl]amide	>99%	3M, USA
	chlorure de 1-octyl-3-méthylimidazolium	> 98%	QUILL, Irlande du Nord
	lithium de bis[pentafluoroethylsulfonyl]amide	>98%	Iolitec, Allemagne

Liquide ionique [C₈mim][BETI]

Le liquide ionique [C₈mim][BETI] a été synthétisé à partir du composé intermédiaire [C₈mim][Cl], fourni par le QUILL. Nous avons analysé le composé [C₈mim][Cl] par ¹H RMN et identifié comme impureté majoritaire le 1-Chlorooctane. Afin de purifier le [C₈mim][Cl] (pureté de départ environ 0.93 mole/mole) nous avons effectué des lavages successifs avec l'acétate d'éthyle (2x50 mL). Finalement, nous avons obtenu le liquide [C₈mim][Cl], avec une pureté > 0.98 mole/mole, estimée par ¹H RMN.

La métathèse de l'anion chlore (Cl⁻) par l'anion [BETI]⁻ se fait dans l'eau distillée⁽¹⁰³⁾. La réaction de métathèse ainsi que les conditions opératoires sont indiquées dans le Schéma 2.2.

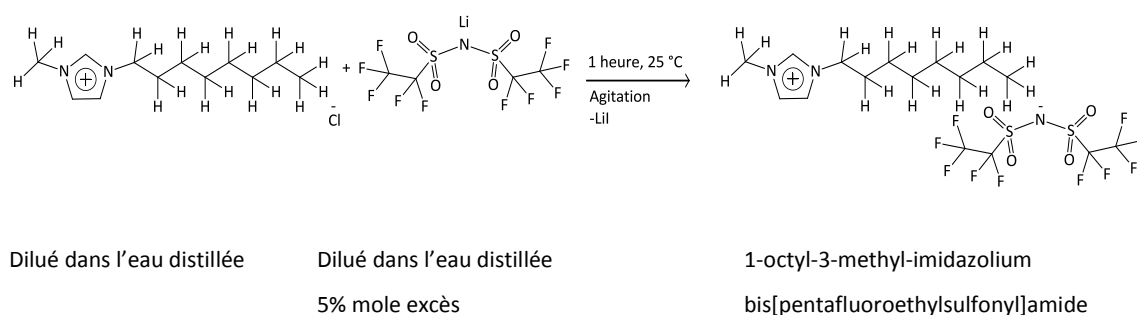


Schéma 2.2. Métathèse du liquide ionique [C₈mim][BETI]

Le sel du chlore, [C₈mim][Cl], (61.96 mmol, 14.30 g), est dilué dans l'eau distillée (200 mL). Le sel de bis[pentafluoroéthylsulfonyl]amide (64.58 mmol, 25 g) est aussi dilué dans l'eau distillée et placé dans une ampoule à décanter pour être ajouté goutte à goutte dans la solution aqueuse du [C₈mim][Cl]. Le sel de lithium est environ 5 % mole en excès pour s'assurer que toute la quantité de [C₈mim][Cl] réagira. La réaction se réalise à la température ambiante pendant une heure maximum pour obtenir par la suite deux phases bien séparées dans le réacteur, la phase moins dense (riche en eau) et la phase plus dense (riche en liquide ionique). La phase aqueuse est légèrement colorée en jaune, probablement à cause des réactifs de la métathèse, aux impuretés, mais aussi au produit de la réaction. Le liquide ionique est extrait à l'aide du dichlorométhane (2x70mL). Le solvant organique est éliminé par évaporation pour obtenir le [C₈mim][BETI], un liquide coloré en jaune foncé. Le liquide ionique est ensuite séché sous vide (environ 8 Pa) à 40°C pendant un jour pour obtenir 60.68 mmol (34.92 g) de produit final. Ce liquide ionique est analysé par RMN du proton, du carbone et du fluor ainsi que par analyse élémentaire afin de vérifier sa structure chimique. Le rendement global de l'étape de la métathèse est de 98 %.

Liquide ionique $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$

La synthèse du $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ a été effectuée selon la même procédure, comme décrit dans la littérature⁽¹⁰⁴⁾.

L'étape de quaternisation avec les conditions expérimentales est représentée dans le Schéma 2.3.

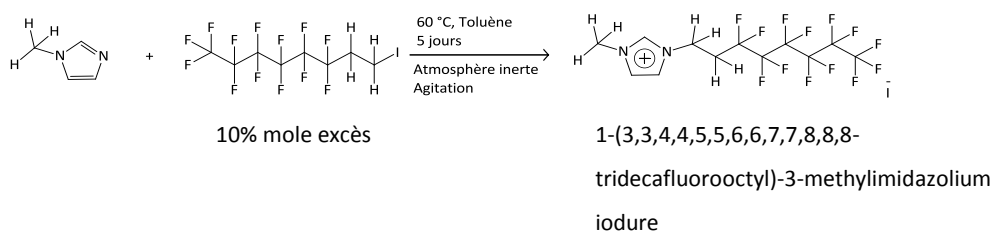


Schéma 2.3. Réaction de quaternisation pour obtenir le produit $[C_8H_4F_{13}mim][I]$

L'iodoalkane perfluoré (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl iodide) est introduit avec environ 10 % mole d'excès pour s'assurer que tout le 1-méthylimidazole réagira, car son élimination par vaporisation est difficile. La réaction se déroule dans un réacteur en verre avec agitation. Le système est mis sous atmosphère inerte à l'aide d'un courant d'argon afin d'éviter la présence d'humidité et de l'oxygène.

Ensuite, du toluène (ultra pur) est introduit dans un réacteur en verre. Le 1-méthylimidazole est ajouté dans ce solvant et la solution est placée sous agitation à 60 °C. Finalement, l'iodure de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl est introduit goutte à goutte à partir d'une ampoule à décanter. Le système reste sous agitation, sous reflux à 60 °C pendant cinq jours ou plus. Le choix du toluène porte sur le fait qu'il est un bon solvant pour les deux réactifs. Le réacteur est couvert car le produit de cette réaction est très sensible à la lumière. La progression de la réaction est suivie par CCM⁽¹⁰⁵⁾ (chromatographie de couche mince).

En fin de réaction, nous observons deux phases liquides dans le réacteur, le solvant et l'iodure de 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-trifluorooctyl)-3-méthylimidazolium. Les deux phases liquides sont refroidies afin de cristalliser le produit pour le séparer par filtration. Le produit est lavé avec du toluène. Les traces de toluène sont ensuite éliminées par lavage à l'éther diéthylique.

Le $[C_8H_4F_{13}mim][I]$ est récupéré sous forme d'un solide jaune qui est séché sous vide à environ 8 Pa et 40 °C pendant 24 heures. Une analyse RMN du proton et du fluor est utilisée pour confirmer sa structure.

Au total, quatre réactions de quaternisation ont été menées, les taux de conversion de se situent entre 65 % et 82 % selon les quantités de réactifs utilisées et de la formation de produits secondaires (protonation de 1-méthylimidazole). Finalement, nous avons obtenu au total 309.96 mmole (172.37 g) du produit $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{I}]$.

Par la suite, la métathèse de l'anion iodure (I^-) par l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ est la seconde et dernière étape de la synthèse du liquide ionique. Elle peut se faire dans l'eau distillée ou dans un solvant organique comme l'acétone. Tous les deux sont de très bons solvants pour les réactifs; notre choix a porté sur l'eau distillée. La réaction de métathèse ainsi que les conditions opératoires sont indiquées dans le Schéma 2.4.

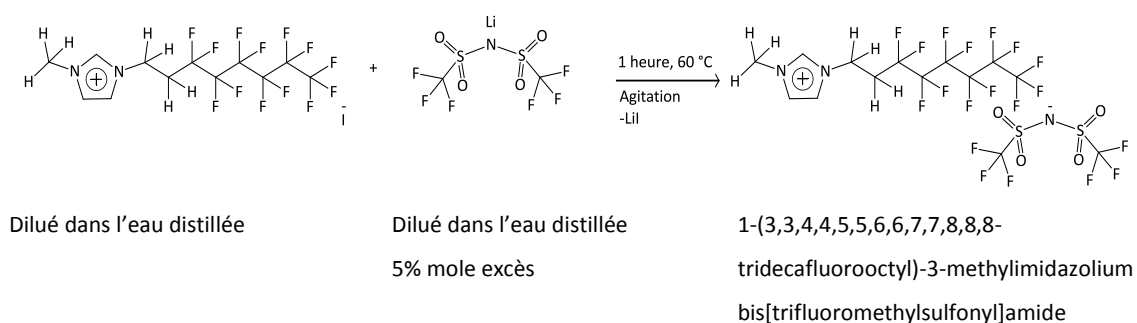


Schéma 2.4. Réaction de métathèse du liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$

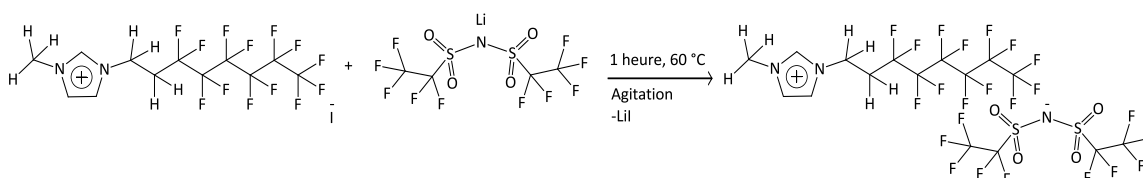
Le produit de la réaction de quaternisation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{I}]$) est dilué dans l'eau distillée et introduit dans un réacteur agité en verre. Le lithium de bis[trifluorométhylsulfonyl]amine est lui aussi dilué dans l'eau distillée et placé dans une ampoule à décanter pour être ajouté goutte à goutte dans la solution aqueuse du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{I}]$. Ce sel est environ 5 % mole en excès pour s'assurer que tout le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{I}]$ réagira. La température pour l'étape de la métathèse est de 60 °C et se déroule entre cinq (5) minutes et une heure maximum.

A la fin, nous obtenons deux phases liquides bien séparées dans le réacteur, une phase moins dense (riche en eau) et une phase plus dense (riche en liquide ionique). La coloration légèrement jaune de la phase aqueuse peut être attribuée aux réactifs, aux impuretés ainsi qu'au liquide ionique. Ensuite, le liquide ionique est extrait à l'aide de dichlorométhane. Le solvant organique est éliminé par évaporation pour obtenir un produit liquide jaune-marron et visqueux. Ensuite, le liquide ionique est séché sous vide (environ 8 Pa) à la température ambiante pendant plusieurs jours et après il est analysé par RMN du proton, du carbone et du fluor ainsi que par analyse élémentaire.

Au total, quatre synthèses ont été menées, les taux de conversion de réaction se situent entre 59 % et 85 %, dépendant de la qualité de contact lors de la réaction. Finalement, nous avons obtenu au total 153.22 mmoles (108.69 g) de $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$

Pour la synthèse du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, le produit intermédiaire $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{I}]$ de la réaction de quaternisation décrite dans le cas de la synthèse du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, est utilisé pour la réaction de métathèse. L'anion iodure (I^-) est substitué par l'anion $[\text{BETI}]^-$ dans l'eau distillée de la même façon que pour la synthèse du liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, décrite précédemment.



Dilué dans l'eau distillée

Dilué dans l'eau distillée
5% mole excès

1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)-3-methylimidazolium
bis[pentafluoroethylsulfonamide]

Schéma 2.5. Métathèse du liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$

A la fin de la réaction, le liquide ionique est extrait à l'aide du dichlorométhane (700 mL). Le solvant organique est éliminé par évaporation pour obtenir le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$. Enfin, le liquide ionique a été séché sous vide (environ 8 Pa) à 40°C pendant 12 heures pour obtenir finalement un solide marron à la température ambiante. Une série d'analyse par RMN du proton, du carbone et du fluor, ainsi qu'une analyse élémentaire a été réalisée pour confirmer la structure du produit.

Au total, deux synthèses ont été menées, les taux de conversion de la réaction se situent entre 50% et 80%, dépendant de la qualité de contact lors de la réaction. Finalement, nous avons obtenu au total 39.86 mmole (32.26 g) du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$.

Purification des liquides ioniques synthétisés

Afin d'éliminer le maximum d'impuretés présentes dans les liquides ioniques après l'étape de la métathèse, deux techniques de purification ont été employées⁽¹⁰⁶⁾: le lavage à l'eau distillée et l'utilisation d'une colonne contenant un pad de charbon actif et deux pads de l'alumine neutre et à travers laquelle nous avons passé les liquides ioniques^(107,77). Le lavage avec l'eau distillée est une méthode de purification, appliquée aux liquides ioniques hydrophobes, qui élimine facilement le sel d'halogène (LiI ou LiCl) produit au cours de la métathèse, mais aussi les traces des réactifs en excès dans cette même étape (LiNTf₂ ou LIBETI). Pour cela, chacun des trois liquides ioniques synthétisés est dissous dans le dichlorométhane; la phase organique est très peu miscible avec l'eau. Des lavages ont été faits en plusieurs étapes successives avec des petites fractions d'eau distillée pour minimiser les pertes en liquide ionique. Malgré cette précaution, cette méthode conduit à la diminution du rendement global du produit final. Le lavage de la phase organique continue jusqu'à la non-détection d'iodure (I⁻) ou de chlorure (Cl⁻) par test au nitrate d'argent (AgNO₃).

Par la suite, afin d'éliminer les traces d'impuretés de nature organique ou inorganique, une purification par passage à travers une colonne contenant un pad de charbon actif et deux pads d'alumine neutre a été faite. Les liquides ioniques traités sont le [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], synthétisé au QUILL et au SEESIB et le [C₈H₄F₁₃mim][BETI], synthétisé au SEESIB. La colonne doit être éluée avec du dichlorométhane avant le passage du liquide ionique. Le liquide ionique, toujours dissous dans le dichlorométhane, est ensuite injecté dans la colonne et extrait à l'aide d'une solution de dichlorométhane ou de dichlorométhane/méthanol 9 : 1 en volume, selon la nature du liquide ionique à traiter. La technique de la CCM est appliquée pendant l'extraction de la phase organique afin de suivre la présence du liquide ionique. Ensuite, le produit de la colonne est filtré à l'aide d'une micromembrane (environ 0.22 µm de diamètre de pore) sous vide, pour éliminer les particules d'alumine neutre qui peuvent être entraînées par la solution d'extraction. Finalement, les solvants ainsi que les traces d'eau sont évaporés et le liquide ionique est séché sous vide (environ 8 Pa). Tous les liquides ioniques, [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][BETI], après purification présentent une couleur jaune claire. Les spectres RMN de ces deux liquides ioniques avant et après purification par la colonne sont tout à fait similaires.

Mesure de la teneur en eau et en halogénures

L'eau et les halogénures sont des impuretés souvent présentes dans les liquides ioniques et qui peuvent modifier leurs propriétés physico-chimiques⁽¹⁰⁸⁾.

La teneur en eau est contrôlée avant l'utilisation des liquides ioniques. Cela peut se faire quantitativement, par titrage coulométrique Karl-Fischer, à l'aide d'un analyseur Mettler Toledo DL32 (précision ± 1 ppm, limite de détection environ 10 μg d'eau). Le principe de la méthode est basé sur une réaction redox entre l'eau et l'iode, le dioxyde de soufre, en présence d'un alcool et d'une base.

Avant de cette mesure, tous les liquides ioniques ont été maintenus sous un vide primaire (environ 8 Pa) pendant au moins vingt-quatre heures et à une température égale ou supérieure à la température ambiante (Figure 2.1). Les liquides ioniques sont conditionnés sous atmosphère inerte (azote).

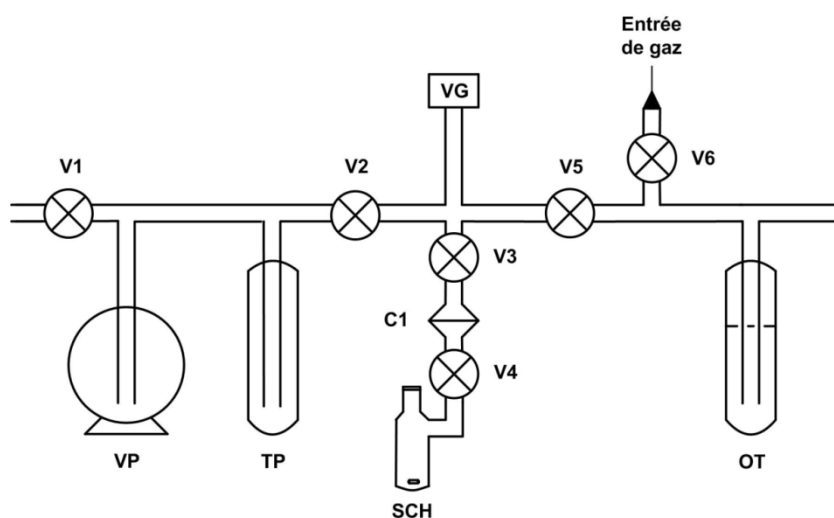


Figure 2.1. Ligne de traitement et conditionnement de liquides ioniques. VP : pompe à vide, TP : piège froid, SCH : "schlenk", VG : jauge de la pression (Pirani), OT : bulleur, C1 : connexion mobile, Vi : Vannes à piston

La détermination des quantité d'halogénures dans les liquides ioniques peut se faire par la méthode de Möhr⁽¹⁰⁹⁾ (titrage avec le nitrate d'argent (AgNO_3)), par chromatographie ionique (IC)⁽¹¹⁰⁾, ou la méthode de Schöniger⁽¹¹¹⁾ (argentopotentiométrie après combustion en fiole de Schöniger). L'inconvénient de l'utilisation de la méthode de Möhr⁽¹⁰⁹⁾ est que le sel produit par la réaction est partiellement soluble dans certains liquides ioniques. Les deux

autres méthodes permettent de déterminer de très faibles quantités en halogénures (quelques ppm) mais elles doivent être adaptées pour les liquides ioniques immiscibles avec l'eau.

Dans ce travail, le contrôle de quantité des ions halogènes a été effectué seulement dans les trois (3) liquides ioniques synthétisés, le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ et le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. La quantité d'halogénures dans les liquides ioniques synthétisés au QUILL a été déterminée par chromatographie ionique. Pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, synthétisé au SEESIB, cette quantité a été déterminée par la méthode de Schöniger¹.

Le Tableau 2.3 regroupe la teneur en eau et en halogénure dans les liquides ioniques synthétisés, ainsi que dans les liquides ioniques commerciaux. Pour ces derniers, la teneur en halogénures est celle communiquée par le fournisseur.

Tableau 2.3. Masses molaires des liquides ioniques, quantité d'eau en ppm, fraction massique en eau et en halogénures dans les liquides ioniques.

Liquide ionique	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Quantité (ppm)	$10^3 w_{\text{eau}}$	$10^3 w_{\text{hal}}$	Pureté / mole	Fournisseur
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BCN}_4]$	226.05	138	0.14	0.1	0.995 ^b	Merck, (Allemagne)
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	503.53	114	0.11	0.005	> 0.99 ^b	QUILL Center (Belfast)
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$	809.36	65	0.06	6.6	> 0.96 ^a	Synthétisé, SEESIB et QUILL Center (Belfast)
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	475.48	61	0.06	0.005	> 0.99 ^b	QUILL Center (Belfast)
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	709.35	51	0.05	0.4 et 4.3	> 0.98 ^a	Synthétisé, SEESIB et QUILL Center (Belfast)
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	447.42	45	0.04	-	> 0.99 ^b	Iolitec (Allemagne)
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	494.42	36	0.04	-	> 0.98 ^b	Solvionic, Toulouse
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$	612.28	23	0.02	0.1	0.995 ^b	Merck, (Allemagne)
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$	575.49	9	0.01	6.5	> 0.96 ^a	Synthétisé, QUILL Center (Belfast)
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$	556.17	7	0.01	0.1	0.995 ^b	Merck, (Allemagne)
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$	220.29	-	-	-	0.99 ^b	ITQB 2 (Lisbon)
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_3]$	234.32	-	-	-	0.99 ^b	ITQB 2 (Lisbon)
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$	262.37	-	-	-	0.99 ^b	ITQB 2 (Lisbon)

a : estimée par RMN et par analyse élémentaire (Annexe A)

b : communiquée par les fournisseurs

¹ Analyse réalisée au Service Central d'Analyses du CNRS, Lyon

Stabilité thermique des liquides ioniques

La stabilité thermique des liquides ioniques a été examinée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry) en utilisant un appareil DSC modulé 2920 de la marque TA Instruments (précision calorimétrique de 1 %, précision de température de ± 0.1 °C, plage de température de 213 K à 1073 K).

L'objectif principal de cette étude est de s'assurer de la stabilité thermique des liquides ioniques utilisés dans ce travail, notamment dans le cas des liquides $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, pour lesquels aucune donnée n'est rapportée dans la littérature. Nous avons aussi déterminé la plage de températures dans laquelle les liquides ioniques restent à l'état liquide.

Les températures de transition de phases ou de décomposition déterminées par DSC sont des températures 'onset'. Ces températures sont définies comme l'intersection de ligne de base du flux thermique avec la tangente du pic de flux thermique enregistré en fonction de la température pendant le réchauffement ou le refroidissement d'échantillon. La température de fusion (T_{fus}) représente le 'onset' d'un pic endothermique obtenu au cours du réchauffement de l'échantillon. La température de cristallisation froide (T_{cc}) est le 'onset' d'un pic exothermique de passage d'un état 'surfondu' à un état cristallin solide, obtenu au cours du réchauffement. La température de cristallisation (T_{c}) est le 'onset' d'un pic exothermique, de passage d'un état liquide à un état cristallin solide, obtenu, au cours du refroidissement. La température de décomposition (T_{d}) est le 'onset' d'un pic endothermique observé au cours du réchauffement de l'échantillon jusqu'à sa dégradation thermique. Finalement, une température de transition vitreuse (T_{g}) peut également être observée, correspondant au passage d'un état solide amorphe à un état vitreux. La transformation entraîne un changement de capacité calorifique de l'échantillon, sans changement de phase⁽¹⁷⁾.

Les thermogrammes obtenus par DSC pour chaque liquide ionique, ainsi que la vitesse de réchauffement et refroidissement, sont rapportés dans l'Annexe A.3.

Dans le Tableau 2.4 nous regroupons les données de températures de transition de phases et de décompositions des liquides ioniques. Pour le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la température de fusion (T_{f}) est inférieure à 213 K (limite inférieure de détection de l'appareil DSC). La température de transition vitreuse (T_{g}) du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage avec modulation de température⁽¹¹²⁾. La vitesse de balayage, l'amplitude et la période de la modulation sont respectivement de 2 K/min, de 0.5 K et de 40 secondes.

Tableau 2.4. Températures de transition vitreuse, transition de phases et de décomposition des liquides ioniques étudiés.

Liquide ionique	T_g / K	T_c / K	T_{cc} / K	T_f / K	T_d / K
[C ₆ mim][eFAP]					583
[C ₈ mim][BETI]					637
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]		285		306	623
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]					642
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	223		259	311	626
[C ₂ mim][NTf ₂] ⁽¹¹³⁾		223		258	728
[C ₂ mim][BETI] ⁽¹¹³⁾		261		272	696
[C ₆ mim][NTf ₂] ⁽¹⁷⁾	189		243	266	700
[C ₈ mim][NTf ₂] ⁽¹⁷⁾	189				700
[C ₆ mpy][NTf ₂] ⁽¹⁷⁾	191				672
[N ₄₄₄₄][NTf ₂] ⁽¹¹³⁾				363	676

Pour tous les liquides ioniques, la T_d est supérieure à 550 K. Les plus faibles valeurs correspondent aux liquides ioniques partiellement fluorés.

2.2. Etude de miscibilité liquide ionique-soluté liquide

Afin de pouvoir déterminer l'adéquation des liquides ioniques avec des applications industrielles de séparation de gaz, la connaissance de l'influence d'autres solvants moléculaires, en particulier de l'eau, sur la solubilité de gaz est très importante. Nous avons ainsi étudié la miscibilité de l'eau avec les liquides ioniques.

2.2.1. Miscibilité liquide-liquide

La solubilité d'un système liquide ionique-soluté liquide dépend de la température, pour une pression donnée⁽¹¹⁴⁾. Les diagrammes de solubilité $T - x$ (température en fonction de la composition du mélange) peuvent avoir des formes différentes avec une température critique du mélange binaire. Cette température critique peut correspondre à un maximum (courbe concave avec UCST ou *Upper Critical Solution Temperature*) ou un minimum (courbe convexe avec LCST ou *Lower Critical Solution Temperature*), comme présenté en Figure 2.2.

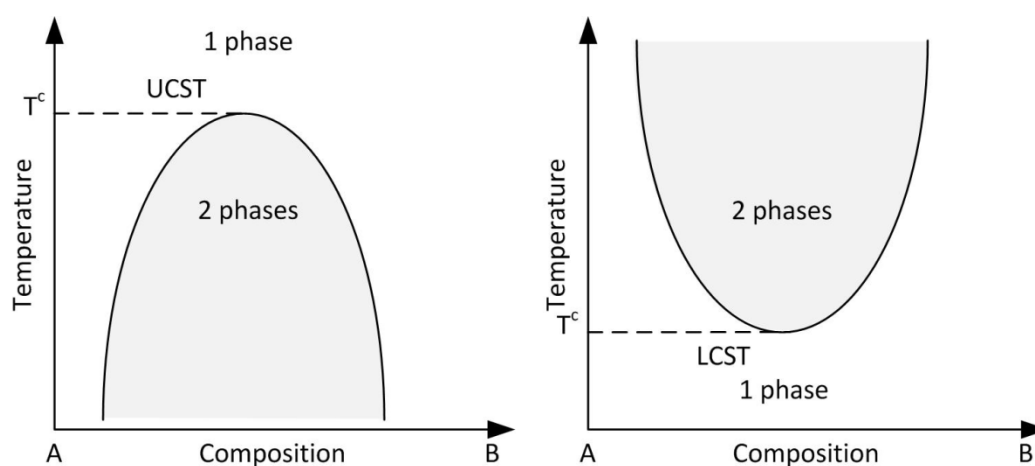


Figure 2.2. Courbes de miscibilité d'un mélange binaire (composants A et B): cas d'une température critique supérieure (à gauche) ; cas d'une température critique inférieure (à droite)

La détermination expérimentale de température de miscibilité des liquides ioniques avec d'autres liquides peut être réalisée avec des différentes méthodes. Les méthodes analytiques sont basées sur l'analyse de la phase liquide ionique saturée en soluté par

spectroscopie UV-vis⁽¹¹⁵⁾, pour des solutés ayant une forte absorption dans la gamme d'UV-vis. Dans le cas contraire, une analyse gravimétrique peut être envisagée avec l'ajout du soluté jusqu'à l'apparition de la deuxième phase liquide.

Les méthodes synthétiques concernent : i) l'observation visuelle de la disparition de deux phases liquides avec la température, avec détermination de la concentration en soluté (titrage Karl-Fischer)⁽¹¹⁶⁾, ii) l'utilisation d'un dispositif de mesure pVT (techniques à volume constant⁽¹¹⁷⁾) pour la mesure de la pression de vapeur saturante du mélange en fonction de la composition de la phase liquide. iii) observations néphélométriques⁽¹¹⁸⁾ où la concentration en soluté dans la solution est déterminée par comparaison de transparence avec une solution étalon (détection visuelle ou Laser).

2.2.2. Dispositif expérimental et protocole de mesure

Des mesures de solubilité de l'eau en fonction de la température, entre environ 303 K et 315 K, ont été réalisées pour les mélanges liquides ioniques (1)-eau (2) à l'aide d'une méthode pVT.

Le principe de la méthode est illustré dans la Figure 2.3. La méthode est basée sur la mesure de la tension de vapeur d'un mélange de composition totale connue. Chaque point correspond à une composition qui est ensuite changée par évaporation d'une quantité connue d'eau.

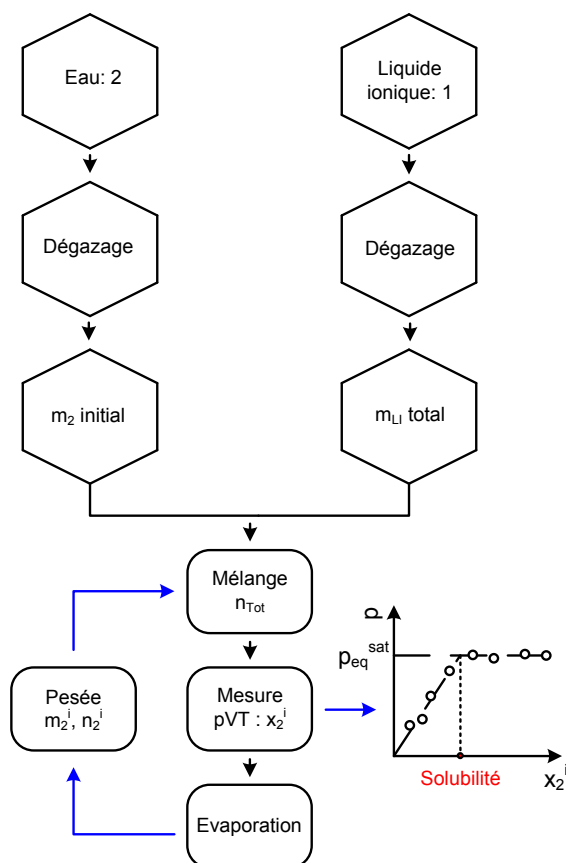


Figure 2.3. Schéma de méthode pVT pour l'étude de la miscibilité dans les systèmes {liquide ionique-eau}.

Le dispositif expérimental est constitué d'une partie mesure thermostatée dans laquelle nous mettons en contact les deux liquides, et une partie permettant la mise de l'ensemble de l'installation sous vide. Il est présenté dans la Figure 2.4.

La partie mesure est constituée d'une cellule d'équilibre liquide-liquide-vapeur (EC), d'un manomètre (M) (Druck DPI 262, 35-1400 mbar, incertitude de ± 0.1 %, pleine échelle), d'une vanne V1 et d'une connexion C1. La fermeture de la vanne V1 permet l'isolation de la cellule d'équilibre du reste de la partie de mesure. La connexion C1 nous permet, d'une part, de déplacer la cellule d'équilibre et d'autre part d'adapter la partie contenant le ballon de liquide (BE) sur la partie de mesure. La forme de ce dernier assure le bon dégazage du liquide, par cycles successifs de congélation et de décongélation sous vide, mais assure aussi le transfert du liquide vers la cellule d'équilibre par gravité, sous sa propre tension de vapeur.

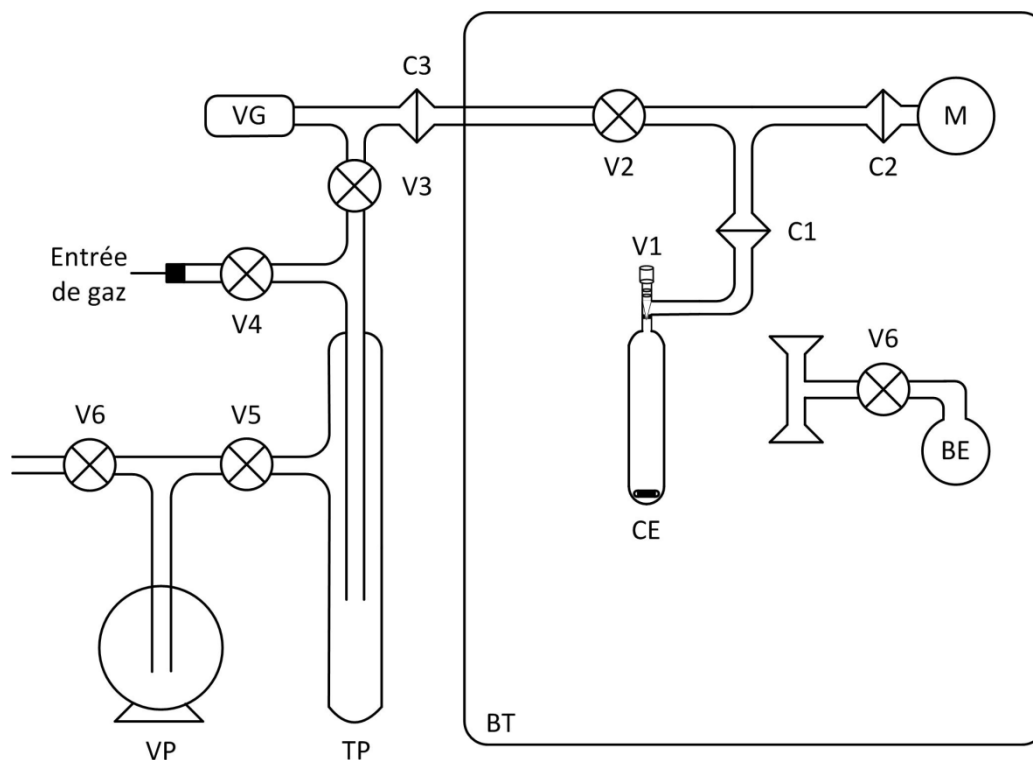


Figure 2.4. Dispositif expérimental de mesure de miscibilité liquide-liquide. BT : Bain d'air; VP : pompe à vide; TP : piège froid; VG : jauge Pirani; M : manomètre; CE : cellule d'équilibre liquide-liquide-vapeur; Vi : vannes; Ci : connexion rotulex; BE : ballon du soluté

L'ensemble de la partie de mesure est maintenu à température constante à l'aide d'un bain d'air (BT) dont la température est contrôlée à l'aide d'un contrôleur PID (Hart Scientific modèle 2200, précision ± 0.01 K). La température est précisément mesurée par un thermomètre à résistance (Modèle Leeds and Northrup 25 Ohm, précision 4×10^{-3} K). Cette résistance est mesurée à l'aide d'un multimètre Fluke 8840A (précision de lecture ± 0.005 %).

Le volume de la cellule d'équilibre a été étalonné en fonction de la température par pesée d'eau tridistillée. Ce volume (V_{EC}) est de 5.594 ± 0.003 cm³ à 303.25 K, avec un coefficient volumétrique d'expansion thermique $\alpha = 4.85 \times 10^{-5}$ cm³·K⁻¹. Le volume correspondant à la cellule d'équilibre, la vanne V2 et le manomètre M a été déterminé par expansion de gaz (azote). Ce volume (V_{tot}^M) est de 23.34 ± 0.01 cm³. Le coefficient volumétrique d'expansion thermique (α) a été déterminé expérimentalement à 4.07×10^{-4} cm³·K⁻¹.

Une masse connue de liquide ionique est introduite dans la cellule d'équilibre et mise sous vide afin d'être dégazée. Le ballon (BE), contenant l'eau tridistillée, est connecté au niveau de la connexion C1. L'eau tridistillée est dégazée par cycles successifs de congélation et de décongélation sous vide et ensuite introduite dans la cellule d'équilibre sous sa propre

tension de vapeur en ouvrant les vannes V1 et V6. La cellule d'équilibre est de nouveau isolée en fermant la vanne V1 et pesée afin de connaître précisément la composition du mélange liquide ionique-eau. Ensuite, la cellule d'équilibre est reconnectée au niveau de la connexion C1, et après avoir appliqué le vide dans l'ensemble de l'installation (environ 8 Pa), la fermeture de la vanne V2 et l'ouverture de la vanne V1 nous permet de mesurer la pression de vapeur saturante. La température et la pression sont enregistrées pour chaque composition. La fraction molaire en l'eau dans la phase liquide (x_2) est déterminée par un calcul flash en négligeant la pression de vapeur du liquide ionique.

Cette procédure est répétée à température donnée pour plusieurs compositions du mélange afin d'obtenir les diagrammes donnant la pression de vapeur saturante du mélange en fonction de la fraction molaire du soluté. Aux plus fortes compositions en eau, on observe une séparation de phases. La pression de vapeur saturante du mélange est alors proche de celle de l'eau pure, la différence est fonction de la solubilité du liquide ionique dans la phase aqueuse. Aux compositions en eau suffisamment faibles, correspondant à une miscibilité totale, la pression de vapeur du mélange diminue linéairement avec la diminution de la fraction molaire d'eau dans la phase liquide. Le point où la pression de vapeur du mélange commence à diminuer correspondra à la fraction molaire en eau maximale qu'il est possible de dissoudre dans le liquide ionique à la température de travail.

L'incertitude associée à chaque fraction molaire est déterminée par une analyse statistique et est estimé à 3.0×10^{-3} .

2.3. Etude de masse volumique des liquides ioniques purs

La connaissance de la masse volumique des liquides ioniques est très importante au niveau industriel pour le développement des procédés et le dimensionnement des installations. Les données volumétriques obtenues en fonction de la température et de la pression nous donnent accès à d'autres propriétés générales des liquides ioniques, telles que les coefficients mécaniques.

2.3.1. Dispositif expérimental

La mesure de la masse volumique des liquides ioniques purs est effectuée selon la technique du tube vibrant. Cette technique repose sur la mesure de la période de vibration d'un tube métallique en U rempli du liquide ionique à étudier. Ce tube est associé à un fil métallique magnétisé placé dans un champ électromagnétique. Ce montage est à l'origine d'oscillations (mouvement harmonique) d'amplitude constante et de fréquence dépendant de la masse du tube et donc de la masse volumique du liquide. La technique fonctionne soit en mode à écoulement soit en mode à statique.

Le dispositif expérimental utilisé est un densimètre modèle DMA 512 P de la société Anton Paar, opérant en mode statique, aux températures comprises entre 263 K et 423 K et aux pressions absolues jusqu'au 70 MPa. La température est mesurée par une sonde à résistance de platine à quatre fils de 100 Ω (Pt100, ± 0.01 K), et la pression, par un manomètre Druck (PTX 610, 0-700 bar abs, précision ± 0.08 % pleine échelle). Le schéma du dispositif expérimental est présenté en Figure 2.5.

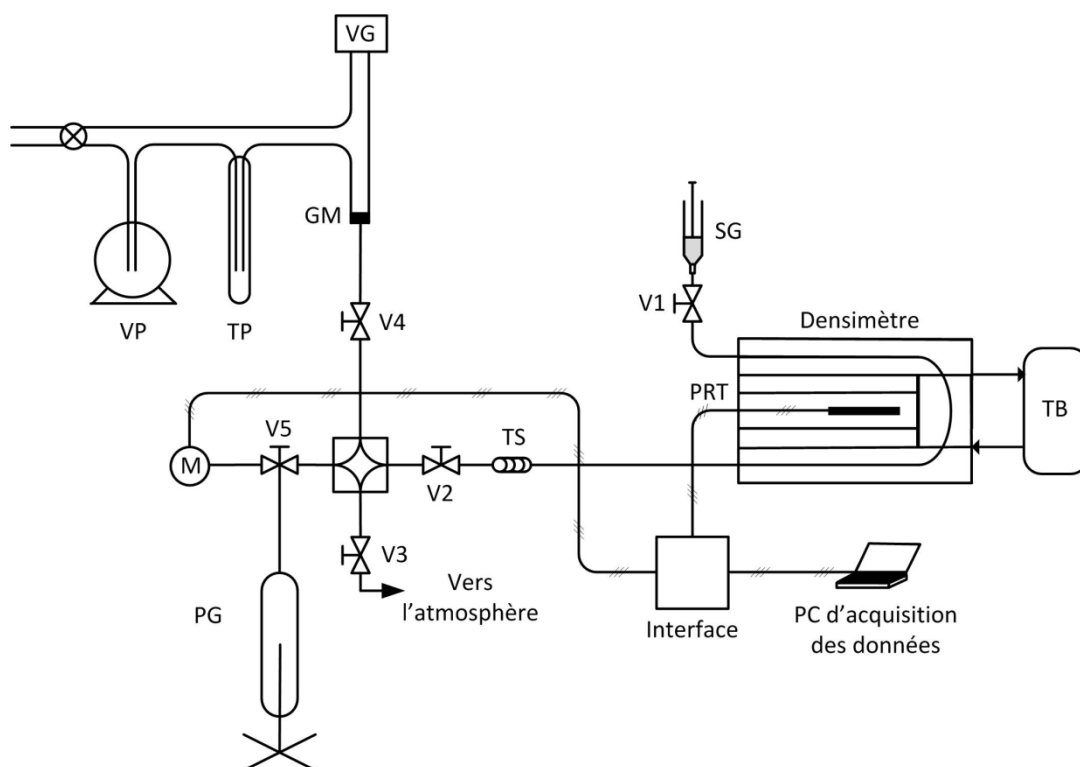


Figure 2.5. Représentation schématique du densimètre Anton Paar DMA 512 P. VP : pompe à vide; TP : piège froid; VG : jauge de la pression (Pirani); GM : connexion métal – verre; V1, V2 et V3 : vannes haute pression; M : manomètre; TS : tube enroulé sous forme spirale; PRT : sonde de température; SG : seringue en verre étanche aux gaz; PG : générateur de pression; TB : thermorégulation

La température du tube vibrant est contrôlée à l'aide d'un cryostat à circulation, model Julabo FP40-HE (± 0.01 °C), qui permet une régulation des températures entre 235 K et 473 K. Une interface traduit le signal électrique du tube vibrant en période d'oscillation (τ). L'acquisition de la période et de la température est effectuée par un ordinateur via un programme HP VEE.

2.3.2. Protocole de mesure

Avant leur introduction dans le densimètre (Figure 2.5), les liquides sont conditionnés sous vide dans un récipient de type "schlenk" (SCH), relié au niveau de la connexion C1 à la ligne de dégazage (Figure 2.1). Le liquide est dégazé pendant 24 heures sous environ 8 Pa. Il est ensuite placé sous atmosphère inerte à l'aide d'azote gazeux jusqu'au moment de l'injection dans le densimètre par la vanne V1. Cette injection est réalisée à l'aide d'une

seringue en verre, étanche aux gaz. L'azote gazeux est utilisé comme gaz inerte pour le conditionnement puisque sa solubilité dans les liquides ioniques est relativement faible et n'affectera quasiment pas la masse volumique des liquides étudiés. Avant l'injection du liquide ionique, le densimètre est maintenu sous vide pour éviter toutes impuretés dans le système de mesure.

La masse volumique (ρ) du liquide est reliée à la période de vibration (τ) selon l'équation suivante :

$$\rho = A \cdot \tau^2 + B \quad (2.1)$$

avec A et B des constantes déterminées par étalonnage à température et pression données.

La pression du système est ajustée à l'aide du générateur de pression 'PG', rempli d'un fluide hydraulique en contact avec le liquide ionique. Nous avons choisi le n-décane (CAS Number 124-18-5, > 99.5 %, Fluka) puisque les alcanes avec des chaînes longues ne sont que faiblement miscibles avec la plupart des liquides ioniques^(119,120). Les quantités d'échantillons nécessaires sont très faibles, de l'ordre de 3.5 mL. Un tube fin enroulé en spirales est mis en place à la sortie du tube vibrant pour limiter la surface contact entre liquide ionique et le fluide hydraulique. La température du tube vibrant est lue par une sonde de température PRT. L'ensemble des mesures se fait sans réinjection du liquide.

Le densimètre doit être étalonné à l'aide de fluides de référence qui possèdent des masses volumiques proches de celles des liquides ioniques à étudier. Dans ce travail, nous avons effectué cet étalonnage à l'aide de trois fluides de références qui peuvent couvrir une large gamme de masses volumiques (de 683.97 kg·m⁻³ jusqu'à 1493.4 kg·m⁻³, à 293 K et 0.1 MPa)⁽¹²¹⁾. Ces fluides sont le n-heptane (CAS Number 142-82-5, > 99.5 %, Fluka), le bromobenzène (CAS Number 86845-27-4, > 99.5 %, Fluka) et le 2,4-dichlorotoluène (CAS Number 95-73-8, 99 %, Sigma Aldrich). L'étalonnage est effectué pour des températures comprises entre 283 K et 353 K et pour de pression jusqu'à 25 MPa. Les constantes d'étalonnage en fonction de la température et de la pression sont groupées dans l'Annexe B. La qualité des mesures (exactitude) repose sur la précision de la calibration aux différentes pressions et températures.

Quand la viscosité du liquide est supérieure à 400 mPa·s, un facteur de correction constant⁽¹²²⁾ et égal à 0.5 kg·m⁻³ est appliqué. Une correction sur la masse volumique pour les

liquides dont la viscosité est inférieure à 100 mPa·s a été apportée à l'aide de l'équation proposée pour l'estimation de l'incertitude de densité mesurée par un densimètre DMA Anton Paar 512⁽¹²³⁾. Une correction est également apportée pour les liquides ioniques ayant des viscosités intermédiaires (entre 100 et 400) mPa·s). Dans tous les cas, la valeur de la masse volumique corrigée est plus faible que celle mesurée.

L'incertitude sur les masses volumiques est estimée à partir des incertitudes sur la période de vibration du densimètre et les constantes de calibration. Cette incertitude est de l'ordre de $1 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

2.4. Etude de viscosité des liquides ioniques purs

La viscosité est une propriété clé pour les absorbants liquides de gaz car elle gouvernera les phénomènes de transport de masse.

Le principe de mesure repose sur la mesure du temps nécessaire à une bille placée à l'intérieur d'un liquide et soumise à la pesanteur, pour parcourir une distance définie dans un tube cylindrique incliné. La durée de parcours est reliée à la viscosité dynamique (mPa·s) :

$$\eta = k(\rho_b - \rho_N)t_1 \quad (2.2)$$

avec : η la viscosité dynamique du fluide, k la constante de calibration, ρ_b la densité de la bille, ρ_N la masse volumique du fluide et t_1 le temps de chute de bille.

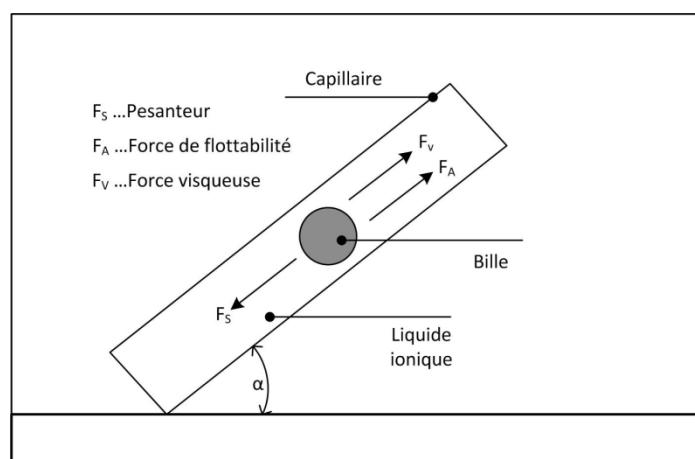


Figure 2.6. Représentation du principe de mesure de viscosité avec un viscosimètre automatique AMVn à chute de bille. α correspond à l'angle du capillaire

Les mesures de viscosité des liquides ioniques purs ont été effectuées en fonction de la température et à la pression atmosphérique, à l'aide d'un viscosimètre automatique à chute de bille AMVn de la société Anton Paar.

Deux (2) capillaires (Figure 2.6) de diamètre 1.8 mm et 3.0 mm ont été étalonnés en fonction de la température (entre 293 K et 373 K) et de l'angle d'inclinaison du capillaire (entre 20° et 80°), afin d'obtenir la constante k dans l'équation (2.2). Pour cela, des huiles de

référence⁽²⁾ N-35, N-100, N-350 et S-60 de 'Cannon Instrument Company' ont été utilisées. Le domaine d'utilisation de l'AMVn s'étend de +5 °C à +135 °C, avec une résolution sur la température de 0.01 °C et une précision < 0.05 °C. La gamme de mesure de viscosité dynamique est de 0.3 à 2500 mPa·s. La précision de la mesure de viscosité est inférieure à 0.3 %.

² Plage de Viscosité dynamique (η) des huiles de référence utilisées pour l'étalonnage entre 293 K et 373 K

N-35	: 74.59 - 4.446	mPa·s
S-60	: 142.2 - 6.222	mPa·s
N-100	: 284.5 - 9.194	mPa·s
N-350	: 827.1 - 26.52	mPa·s

2.5. Etude d'absorption des gaz par des liquides ioniques

2.5.1. Techniques expérimentales de mesure de solubilité de gaz

La solubilité des gaz dans les liquides ioniques est une propriété qui intéresse de plus en plus les scientifiques à travers le monde. Pour connaître cette propriété thermodynamique, plusieurs méthodes de mesure et de techniques expérimentales existent⁽¹²⁴⁾. Ces méthodes sont basées sur la mesure de la quantité de gaz absorbé à l'équilibre thermodynamique. Les dispositifs expérimentaux qui existent reposent sur la technique pVT, la technique gravimétrique, ainsi que sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques.

La technique pVT

Dans la technique pVT, l'équilibre entre le gaz et le liquide est réalisé à température constante en maintenant soit la pression⁽⁷³⁾ soit le volume constant⁽¹⁰¹⁾.

Pour la technique à pression constante, une quantité connue de liquide ionique est mise en contact avec le gaz à une pression déterminée. Le volume du gaz absorbé par le liquide est déterminé par le déplacement d'un piston.

Pour la technique à volume constant, un volume connu de gaz est mis en contact avec l'échantillon de liquide ionique dont la quantité est parfaitement connue. Une fois l'équilibre atteint, la pression est notée, et cette pression est directement liée à la solubilité de gaz.

L'avantage de la technique pVT est qu'elle est simple. L'inconvénient est qu'elle nécessite des quantités relativement importantes de liquides ioniques pour obtenir des mesures précises, notamment pour les gaz qui sont peu solubles. Un contrôle excellent au niveau de température et une grande précision dans la mesure de la pression sont nécessaires.

La technique gravimétrique

La technique gravimétrique est basée sur l'usage de microbalances extrêmement précises^(124,64).

La méthode gravimétrique consiste à mesurer le gain de poids d'un échantillon de liquide ionique lorsque le gaz est introduit dans une chambre de l'échantillon à une pression

donnée. Le principal avantage de la méthode gravimétrique est qu'elle nécessite une quantité de liquide ionique plus faible que la technique pVT. Dans de nombreux cas, des échantillons aussi petits que 75 mg sont suffisants. Il existe deux principaux inconvénients de cette technique. Premièrement, l'échantillon est placé dans une zone statique sans possibilité d'agitation. Ainsi l'équilibre est atteint uniquement par diffusion du gaz dans l'échantillon de liquide ionique. Pour des échantillons assez visqueux cela peut exiger des temps d'équilibrage de plusieurs heures. En second lieu, le gain de poids doit être corrigé de la "poussée d'Archimède" du soluté sur l'échantillon. La "poussée d'Archimède" a un effet important, surtout aux pressions de gaz élevées. La mesure de solubilité de gaz à l'aide de la technique gravimétrique est difficile à réaliser pour des gaz peu solubles dans les liquides ioniques. La température et la pression doivent être contrôlées très précisément.

Les techniques spectroscopiques

Diverses techniques spectroscopiques peuvent également être utilisées pour mesurer la solubilité de gaz dans les liquides ioniques. La spectroscopie RMN du proton a été utilisée pour déterminer la solubilité de l'hydrogène dans une série des liquides ioniques⁽¹²⁵⁾. Étant donné que l'hydrogène a une solubilité assez faible dans les liquides ioniques, il est difficile de la mesurer par la technique gravimétrique ou par l'une des techniques pVT. Des mesures de solubilité du dioxyde de carbone ont été faites par spectroscopie infrarouge⁽¹²⁶⁾. Les inconvénients de ces techniques sont l'exactitude de la mesure et la sensibilité aux variations de température et de pression.

La technique chromatographique

Une autre méthode pour déterminer les constantes de Henry (ou les coefficients d'activité à dilution infinie) est la chromatographie en phase gazeuse^(127,70). Dans cette méthode, la colonne chromatographique est recouverte d'un solvant liquide (par exemple un liquide ionique). Le soluté gazeux est introduit avec un gaz porteur et le temps de rétention du soluté est une mesure de la force de l'interaction entre le soluté et le liquide. Cette technique a été utilisée pour mesurer une grande variété de solutés dans des liquides ioniques.

2.5.2. Solubilité de gaz dans de liquides ioniques

Les données de solubilité de solutés gazeux, de tailles et de structures moléculaires différentes, dans différents liquides ioniques ont été obtenues expérimentalement et, dans certains cas, par simulation par dynamique moléculaire (MD). Ces données contribuent à la compréhension des phénomènes de solvatation.

Pour mesurer précisément la solubilité des gaz dans nos liquides ioniques, nous avons utilisé la technique pVT dans des conditions de température et de volume constants.

La solubilité d'un gaz (noté 2) dans un liquide (noté 1) est bien définie et déterminée par les équations d'équilibre de phases. Quand la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse, les fugacités de chaque composant 'i' dans chaque phases doivent être égales⁽¹¹⁴⁾:

$$f_i^{vap} = f_i^{liq} \quad (2.3)$$

La solubilité d'un gaz dans un liquide est exprimée en fraction molaire de gaz (x_2) dans la phase liquide, à la température et pression d'équilibre. Elle est reliée à la constante d'Henry, K_H , selon l'équation suivante⁽¹¹⁴⁾ :

$$K_H(T,p) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^{liq}}{x_2} \right) \quad (2.4)$$

où x_2 est la fraction molaire de gaz dans le liquide.

2.5.3. Dispositif expérimental

La méthode expérimentale utilisée est une méthode de saturation à volume constante^(128,101). Le principe de la mesure (Figure 2.7) de solubilité consiste à la mise en contact, à température constante, d'une quantité connue de liquide ionique dégazé avec une quantité de gaz parfaitement connue. La quantité de gaz initiale est déterminée par une mesure pVT. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de la phase vapeur en équilibre avec le liquide est directement reliée à la solubilité du gaz dans le liquide.

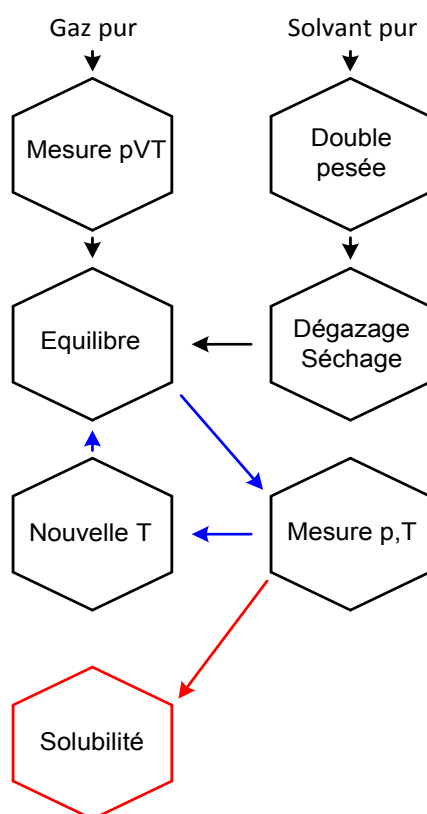


Figure 2.7. Schéma de la méthode expérimentale de mesure de solubilité des gaz dans les liquides ioniques

L'installation expérimentale utilisée pour les mesures de solubilité est représentée dans la Figure 2.8. Le dispositif expérimental est constitué d'une partie appelée "cellule d'équilibre" thermostatée (EC), où sont mis en contact le solvant et le soluté, et d'une partie permettant la mise sous vide de l'installation et l'introduction du gaz. La cellule d'équilibre (EC) comprend un manomètre (M) (Druck RPT 350, 35-3500 mbar, précision ± 0.01 %, plaine échelle), deux ballons en verre (BG_1 et BG_2) équipés des vannes V2 et V3. La cellule d'équilibre, avec un volume de liquide compris entre 2.5 mL et 6 mL, a été construite de façon à avoir une géométrie qui permet un bon contact entre le gaz et le liquide ionique, avec une agitation magnétique assurée par un barreau en verre.

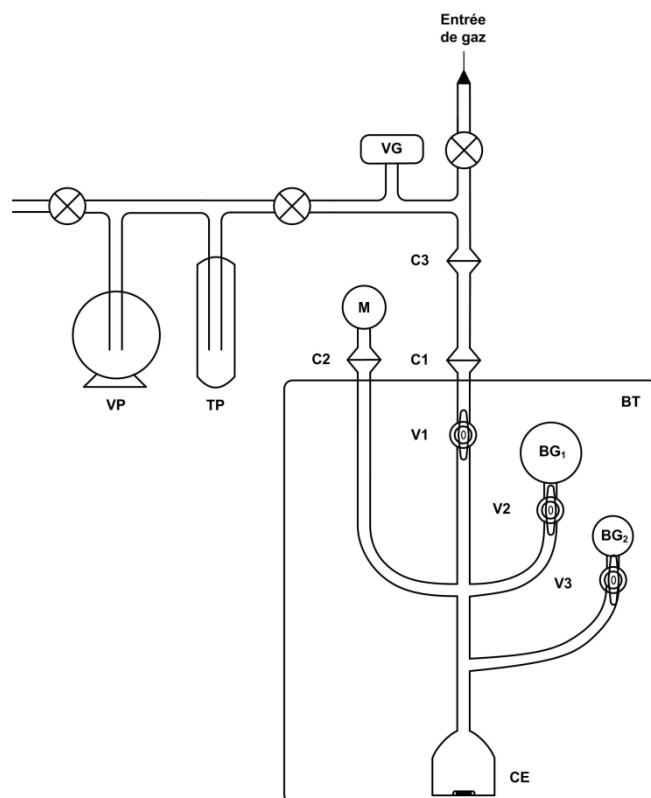


Figure 2.8. Dispositif expérimental pour la mesure de solubilité des gaz. TB : Bain thermostaté; VP : pompe à vide; TP : piège froid; VG : jauge Pirani; M : manomètre; BG₁ : ballons de gaz; EC : cellule d'équilibre; V_i : vannes à volume constant; C_i : connexions mobiles

La cellule d'équilibre est régulée thermiquement à l'aide d'un bain d'eau (TB) d'environ 500 L, qui est séparé en deux parties (bain intérieur et bain extérieur). La température est maintenue constante à l'aide de deux contrôleurs PID (Hart Scientific model 2200, ± 0.01 K). Elle est mesurée précisément par une sonde de platine de 100Ω (Hart Scientific model 1502A, USA ; calibrée au NIST, USA, exactitude de ± 0.018 K à 273.15 K).

Les volumes des ballons BG₁ et BG₂ ont été étalonnés avec de l'eau, par pesée à deux températures. Les résultats sont cohérents avec le coefficient d'expansivité thermique du verre⁽¹²⁹⁾ $\alpha = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$. Ces volumes seront alors connus très précisément en fonction de la température, avec une précision meilleure que ± 0.1 %. Les volumes des ballons BG₁ et BG₂ sont de l'ordre de $(55.14 \pm 0.06 \text{ cm}^3)$ et $(27.31 \pm 0.03 \text{ cm}^3)$ respectivement, à 303 K.

Plusieurs cellules d'équilibre, avec des ballons et des volumes différents ont été utilisées. Chaque cellule d'équilibre est étalonnée à partir de l'expansion volumique de l'azote, par la mesure de son volume total et du coefficient d'expansivité thermique (par exemple : $V_{\text{tot}} = 117.09 \pm 0.02 \text{ cm}^3$ à 303 K et $\alpha = 6.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}$).

2.5.4. Protocole de mesure

Une mesure de solubilité commence par le remplissage des deux ballons BG_1 et BG_2 avec une quantité connue de gaz, déterminée à température constante à l'aide du manomètre (M). Ensuite, nous isolons les ballons du reste de l'installation en fermant les vannes V2 et V3. Une quantité précise du liquide ionique est introduite dans la cellule d'équilibre par la connexion C2, à l'aide d'une seringue. La masse du liquide ionique (m_1) introduite est déterminée gravimétriquement (balance Mettler modèle AE240, incertitude de 1×10^{-4} g). A partir de sa masse molaire (M_1) et de sa masse volumique (ρ_1), nous connaissons la quantité de liquide ionique (n_1) et le volume qu'il occupe (V_1) à chaque température.

Par la suite, le liquide ionique est maintenu sous un vide de quelques Pa à 303 K durant au moins vingt-quatre (24) heures. La vanne V1 est ensuite fermée pour isoler la cellule d'équilibre. L'ouverture des vannes V2 ou V3 permet de la mise en contact du gaz avec le liquide ionique. L'agitation du liquide ionique accélère la mise en équilibre des phases en augmentant la surface de contact gaz-liquide. Les valeurs de la pression et de la température sont automatiquement acquises par un logiciel, et enregistrées. Le temps pour que le liquide soit saturé en soluté est de quelques heures

Plusieurs remplissages indépendants en gaz et en liquide ionique ont été effectués pour éliminer des possibles erreurs de manipulation.

La quantité de gaz dans les ballons est déterminée initialement par une mesure pVT. A la température T_{ini} , la quantité totale du gaz en moles est notée n_2^{tot} . Cette quantité est obtenue par la relation suivante :

$$n_2^{tot} = \frac{p_{ini} V_{ini}}{Z_2(p_{ini}, T_{ini}) RT_{ini}} \quad (2.5)$$

où p_{ini} est la pression du ballon, V_{ini} est le volume du ballon, T_{ini} représente la température du ballon, R est la constante des gaz et $Z_2(p_{ini}, T_{ini})$ est le coefficient de compressibilité du soluté pur calculé par l'équation suivante:

$$Z_2(p_{ini}, T_{ini}) = 1 + \frac{p_{ini} B_{22}}{RT_{ini}} \quad (2.6)$$

où B_{22} est le second coefficient de viriel du soluté pur⁽¹³⁰⁾.

Comme le liquide ionique a une pression de vapeur non-mesurable nous considérons que la totalité du solvant est présente dans la phase liquide, $n_1^{\text{tot}} = n_1^{\text{liq}}$.

A l'équilibre thermodynamique $(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}})$ la quantité du gaz (n_2^{vap}), qui reste dans la phase gazeuse est calculée par :

$$n_2^{\text{vap}} = \frac{p_{\text{eq}}(V_{\text{tot}} - V_{\text{liq}})}{Z_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}})RT_{\text{eq}}} \quad (2.7)$$

où p_{eq} est la pression à l'équilibre, V_{tot} est le volume total de la cellule d'équilibre, V_{liq} représente le volume du solvant pur, T_{eq} est la température à l'équilibre, R est la constante des gaz et $Z_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}})$ est le coefficient de compressibilité de la solution, calculé par :

$$Z_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) = 1 + \frac{p_{\text{eq}}}{RT_{\text{eq}}} [y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \quad (2.8)$$

où y_1 et y_2 correspondent aux fractions molaires du solvant et du soluté dans la phase gazeuse, B_{11} et B_{22} sont les coefficients du viriel du solvant et du soluté, B_{12} est le second coefficient du viriel croisé. Comme il a été expliqué pour le solvant $y_1 = 0$. Donc, l'équation (2.7) est simplifiée :

$$Z_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) = 1 + \frac{p_{\text{eq}}}{RT_{\text{eq}}} (y_2 B_{22}) \quad (2.9)$$

La quantité du gaz solubilisé n_2^{liq} en mole est calculée par :

$$n_2^{\text{liq}} = n_2^{\text{tot}} - n_2^{\text{vap}} = \frac{p_{\text{ini}} V_{\text{ini}}}{Z_2(p_{\text{ini}}, T_{\text{ini}})RT_{\text{ini}}} - \frac{p_{\text{eq}}(V_{\text{tot}} - V_{\text{liq}})}{Z_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}})RT_{\text{eq}}} \quad (2.10)$$

Donc, en termes de fraction molaire nous obtenons:

$$x_2^{\text{exp}} = \frac{n_2^{\text{liq}}}{n_1^{\text{liq}} + n_2^{\text{liq}}} \quad (2.11)$$

Dans le cas de solvants non-volatiles, la fraction molaire dans la phase gazeuse est $y_2=1$ et à l'équilibre de phases nous pouvons écrire selon l'équation (2.3)⁽¹¹⁴⁾ :

$$f_i^{\text{liq}} = f_i^{\text{vap}} = \phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}, y_2) y_2 p_{\text{eq}} = \phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) p_{\text{eq}} \quad (2.12)$$

où $\phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}})$ est le coefficient de fugacité du soluté, donné par l'équation :

$$\phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) = \exp \left[\frac{p_{\text{eq}} B_{22}(T_{\text{eq}})}{RT_{\text{eq}}} \right] \quad (2.13)$$

A partir des équations (2.4) et (2.13), la constante d'Henry peut être calculée par :

$$K_H(T, p) = \lim_{x_2^{\text{exp}} \rightarrow 0} \left[\frac{f_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}, y_2)}{x_2^{\text{exp}}} \right] = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left[\frac{\phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) p_{\text{eq}}}{x_2^{\text{exp}}} \right] \cong \left[\frac{\phi_2(p_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) p_{\text{eq}}}{x_2^{\text{exp}}} \right] \quad (2.14)$$

L'évolution de la constante d'Henry avec la température peut être représentée par:

$$\ln[K_H(T)/10^5 \text{Pa}] = \sum_{i=0}^n [A_i(T/K)^i] \quad (2.15)$$

où K_H et A_i correspondent respectivement aux constantes de Henry calculées à partir des données expérimentales en fonction de la température, et aux paramètres ajustables de l'équation empirique utilisée.

Les propriétés thermodynamiques de solvation des gaz dans des liquides ioniques peuvent être déterminées à partir de la variation de la solubilité avec la température. Les constantes de Henry permettent de calculer l'énergie de Gibbs de solvation, correspondant au changement de l'énergie de Gibbs partielle molaire quand le soluté est transféré, à température constante, de l'état de gaz parfait à la pression standard, à l'état de dilution infinie dans le solvant. Elle exprime les interactions croisées soluté-solvant dans le processus

de solubilisation. Dans le cas des solutés gazeux à basse pression, cette énergie libre de solvation peut être une approximation raisonnable de l'énergie de Gibbs de solution⁽¹³¹⁻¹³³⁾ :

$$\Delta_{\text{solv}}G = RT\ln(K_H/p^0) = (\Delta_{\text{solv}}H - T \cdot \Delta_{\text{solv}}S) \quad (2.16)$$

où p^0 est la pression standard (1 bar), $\Delta_{\text{solv}}H$ représente le terme enthalpique, qui reflète les interactions soluté-solvant, et $(T \cdot \Delta_{\text{solv}}S)$ représente le terme entropique, en relation avec la structuration de solvant autour du soluté⁽¹¹⁴⁾ :

$$\Delta_{\text{solv}}H = -T^2 \left[\frac{\partial(\Delta_{\text{solv}}G/T)}{\partial T} \right]_p = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln(K_H/p^0)}{\partial T} \right]_p \quad (2.17)$$

$$\Delta_{\text{solv}}S = \frac{\Delta_{\text{solv}}H - \Delta_{\text{solv}}G}{T} = -RT \left[\frac{\partial \ln(K_H/p^0)}{\partial T} \right]_p - R \ln \left(\frac{K_H}{p^0} \right) \quad (2.18)$$

2.6. Etude de diffusion des gaz dans des liquides ioniques

Nous avons déterminé la diffusivité des gaz dans les différents liquides ioniques. La thermodynamique nous permet de déterminer les capacités d'absorption des liquides ioniques et le transfert de masse permet d'aborder l'aspect cinétique.

2.6.1. Mécanismes de transport de masse

Les mécanismes de transport de masse peuvent être distingués en deux catégories : le transport advectif et le transport dispersif⁽¹³⁴⁾.

Dans le cas du transport dispersif, différents phénomènes sont responsables du transport de la matière. La matière peut être transportée par diffusion moléculaire, par le mouvement du fluide (transport convectif), ou encore sous l'effet de forces externes (sédimentation sous l'effet de la gravité, migration électro-phorétique de soluté chargé sous l'effet d'un champ électrique ...)⁽¹³⁵⁾.

S'il existe une différence de concentration dans l'espace de l'un des deux composants d'un mélange, il va y avoir, au cours de temps, un déplacement de la matière des zones de concentrations plus élevées vers celles moins concentrées. Ce transfert s'effectue spontanément jusqu'à que l'équilibre en concentration soit atteint. Ce phénomène est appelé diffusion⁽¹³⁶⁾.

Le coefficient de diffusion d'un composant A à travers d'un composant B a été défini par Fick qui a constaté que la diffusion de la matière obéit à des lois de formes générales similaires à celles de la conduction de chaleur proposées par Fourier :

$$J_A = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (2.19)$$

Dans l'équation (2.19), J_A est le flux de masse, D_{AB} est le coefficient d'interdiffusion et C_A est la concentration du composant A en supposant que la diffusion se passe dans une dimension⁽¹³⁶⁾.

Le flux de diffusion, J_A , est une quantité positive. Etant donné que la diffusion est un phénomène spontané dans la direction où la concentration C_A diminue, le signe négatif est incorporé dans l'équation (2.19).

2.6.2. Modèle de diffusion

La mesure de diffusion des gaz dans les liquides ioniques a été effectuée à l'aide du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de solubilité des gaz (section 2.5, Figure 2.8). La chute de pression du gaz en fonction du temps lors de la mise en contact du gaz avec le liquide ionique est en relation avec la diffusivité de gaz dans le liquide. Pour calculer le coefficient d'interdiffusion, le modèle du volume 'semi-infini'⁽¹³⁶⁾ a été utilisé. Ainsi, pendant les vingt (20) premières minutes de contact entre le gaz et le liquide ionique, le système a été maintenu sans agitation afin de former un film de gaz stagnant à la surface du liquide. La quantité de gaz absorbée par le liquide ionique a été déterminée par le changement de la pression dans la cellule d'équilibre (EC). Les expériences ont été réalisées à 303 K et 323 K et à la pression atmosphérique. Le modèle de volume 'semi-infini' est décrit mathématiquement par Crank⁽¹³⁶⁾.

La concentration au point x sous la surface du fluide au temps t , est donnée par⁽¹³⁶⁾ :

$$C = C_{x=t=0} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k\sqrt{\pi t} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.20)$$

où $C_{x=t=0}$ est la concentration à la surface au temps $t = 0$, D est le coefficient d'interdiffusion et erfc est une 'error function'.

La concentration $C_{x=t}$ est reliée à la concentration de surface $C_{x=0}$ par l'équation suivante⁽¹³⁶⁾ :

$$C_{x=0} = C_{x=t} + kt^{1/2} \quad (2.21)$$

avec k , une constante.

Le taux d'augmentation de gaz diffusé dans le volume 'semi-infini' est défini par⁽¹³⁶⁾ :

$$\left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = C_{x=t=0} \frac{1}{\sqrt{(\pi Dt)}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D}} k \quad (2.22)$$

A partir de l'équation (2.22) le cumulatif de gaz qui a été diffusé dans le volume 'semi-infini' au temps t , est donnée par⁽¹³⁶⁾ :

$$M_t = \int_0^t \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) dt = \sqrt{D} \left(2C_{x=t=0} \sqrt{\frac{t}{\pi}} - 0.5kt\sqrt{\pi} \right) = \sqrt{D} \cdot \varepsilon \quad (2.23)$$

Le coefficient de diffusion (D) de gaz dans les liquides ioniques est calculé à partir de la pente de la représentation de M_t en fonction de ε .

Les hypothèses suivantes ont été considérées :

- 1) La concentration (C) ne varie que selon la dimension x (axiale)
- 2) Le volume est considéré comme infini dans la direction $x > 0$, et $x = 0$ correspond à la surface du liquide
- 3) Les effets Joule-Thompson sont négligeables
- 4) La concentration à la surface du liquide ($x = 0$) $C_{x=0}$ est en équilibre avec le gaz pour $t > 2$ minutes.

L'incertitude globale de la méthode utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion est estimée à $\pm 5\%$ ⁽⁸⁴⁾.

2.7. Etude thermodynamique par calorimétrie de mélange à écoulement

Une technique de calorimétrie de mélange à écoulement a été adaptée afin de mesurer l'effet thermique lié à l'absorption du dioxyde de carbone par des liquides ioniques. Afin d'économiser les quantités de liquides ioniques, nous avons minimisé la longueur du circuit d'écoulement, notamment entre les pompes et l'unité de mélange. Nous avons aussi mis en place à l'entrée de la pompe liquide un dispositif de réchauffement pour diminuer la viscosité et ainsi faciliter la circulation du liquide ionique. Finalement, à la fin de circuit d'écoulement, nous avons mis en place un cylindre d'échantillonnage pour récupérer le mélange $\{\text{CO}_2\text{-liquide ionique}\}$ pour la régénération du liquide ionique.

La chaleur d'absorption est mesurée en mode dynamique à l'aide d'un calorimètre SETARAM C-80, à détection fluxmétrique différentielle. La gamme de mesure s'étend de 298 K à 573 K (Figure 2.9).

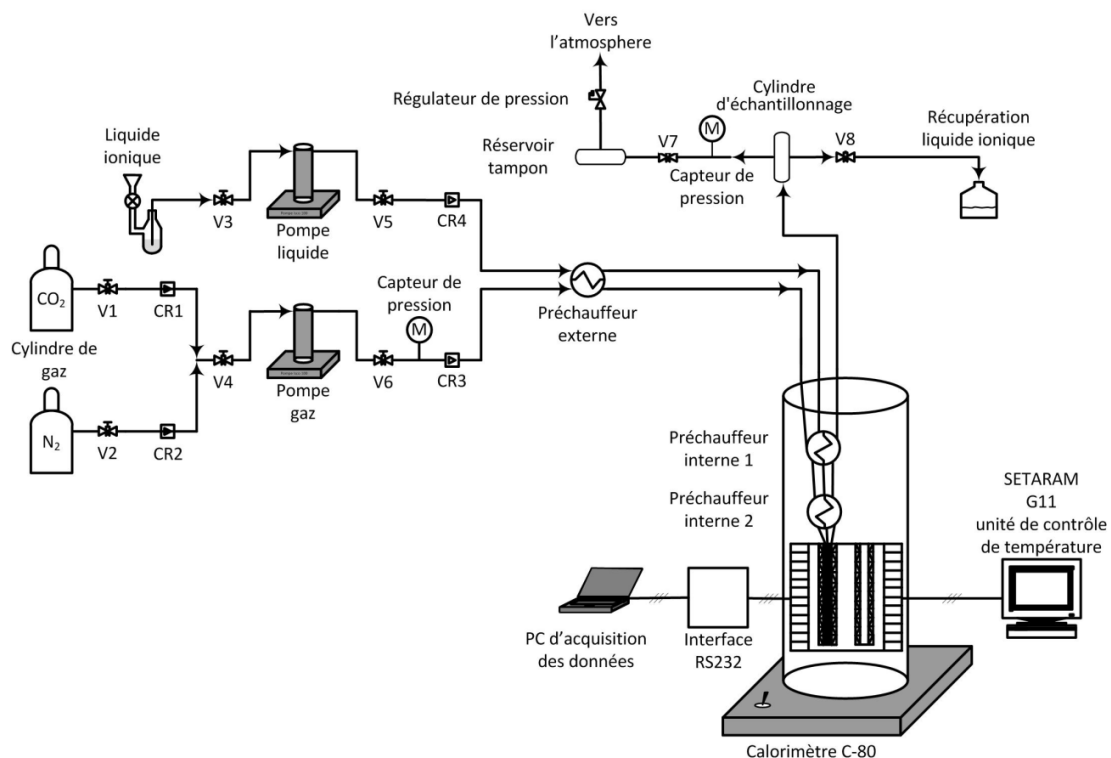


Figure 2.9. Dispositif expérimental de calorimétrie de mélange à écoulement. Vi : vanne; CRi : clapet anti-retour

2.7.1. Dispositif expérimental

Le bloc calorimétrique, illustré dans la Figure 2.10, est la partie la plus importante du calorimètre. Au centre sont situés deux puits identiques (diamètre 17 mm, profondeur 120 mm) dans lesquels prennent place les deux cellules calorimétriques. L'une est la cellule de mesure dans laquelle est placé l'échantillon à étudier et l'autre est celle de référence.

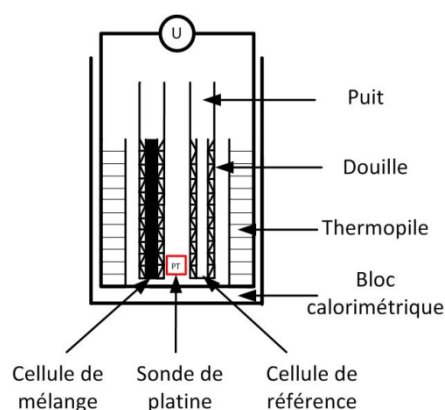


Figure 2.10. Bloc calorimétrique

Des thermopiles (fluxmètres) de haute performance, entourant complètement la zone où le phénomène thermique a lieu, mesurent les flux de chaleur. Ces thermopiles sont constituées de nombreux thermocouples qui sont connectés entre les puits et le bloc calorimétrique, couvrant environ les deux tiers inférieurs de chacun des puits sur une longueur de 80 mm. Une analyse différentielle permet d'éliminer tous les phénomènes thermiques parasites qui ne sont pas liés aux phénomènes à étudier et ainsi d'obtenir une sensibilité très élevée. La température du block calorimétrique est mesurée par une sonde de platine (Pt) 200 Ω (précision de ± 0.01 K). Un multimètre Metrix ITT (précision de lecture ± 0.01 %) amplifie le signal. Il est relié à un micro-ordinateur par un convertisseur d'interface IEEE488 - RS232 où nous enregistrons le signal amplifié en fonction du temps.

Le circuit d'écoulement est composé de tubes en acier inoxydable de diamètre extérieur 1.6 mm. L'épaisseur des parois est de 0.3 mm. L'injection du dioxyde de carbone et du liquide ionique est réalisée en utilisant deux pompes à piston modèle Isco 100 DM. Les pompes sont thermorégulées à une température de l'ordre de 303.15 ± 0.03 K à l'aide d'un cryostat Fisher Scientific Polystat 36 à circulation d'eau.

Trois préchauffeurs (Figure 2.9) sont utilisés pour la thermorégulation du circuit d'écoulement afin d'assurer le réchauffement des deux fluides avant mélange. Un préchauffeur est placé à l'extérieur du calorimètre. Il est constitué d'un élément cylindrique en laiton autour duquel les tubes d'entrée des fluides sont enroulés en spirales. Ce préchauffeur externe est équipé d'une sonde de température type Pt 100 Ω (précision ± 0.01 K). La température est fixée par un contrôleur PID (Chino DB 500, précision ± 0.1 K).

Les deux autres préchauffeurs sont placés à l'intérieur du calorimètre, avant l'unité de mélange (Figure 2.9). Ces contrôleurs internes sont constitués d'éléments métalliques cylindriques où les tubes des fluides sont insérés dans des rainures en forme de U. Ils sont équipés également d'une sonde de température type Pt 100 Ω . La température de chaque préchauffeur est fixée par un contrôleur PID (modèle Chino DB 500, précision ± 0.1 K pour le premier et modèle Fluke Hart Scientific 2200, précision ± 0.01 K pour le second).

L'unité de mélange (Figure 2.11) est constituée d'un enroulement de tubes de 1.6 mm de diamètre extérieur (1/16 inch) en HASTELLOY C22. Les deux tubes d'injection du gaz et du liquide sont connectés sur une pièce en laiton où se trouve le point de mélange (M). La sortie du mélange est un tube avec les mêmes caractéristiques que ceux d'injection. Ce tube a une longueur d'environ 2000 mm et il est enroulé en spirales de diamètre 15.7 mm sur une hauteur de 80 mm à l'intérieur d'une douille calorimétrique.

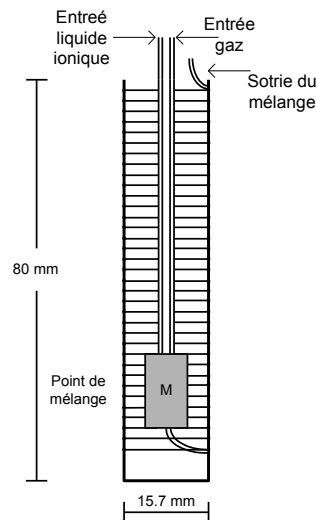


Figure 2.11. Unité de mélange; M : point de mélange

La pression dans l'ensemble de la ligne d'écoulement est maintenue constante à l'aide d'un régulateur de pression de la marque Swagelok (modèle KPB1L0D412P200B0), placé en

fin de ligne (Figure 2.9). Un réservoir tampon rempli d'azote permet de limiter les fluctuations de pression. La pression est lue par deux manomètres (Modèle Druck DPI 280 series, précision ± 0.1 % pleine échelle, gamme de température -10°C - 60°C , gamme de pression 0-60 bars), placés en sortie de la pompe contenant le gaz et en fin de ligne juste avant le réservoir tampon.

2.7.2. Protocole de mesure

Le protocole expérimental a été décrit dans la littérature⁽¹³⁷⁾. Les chaleurs d'absorption sont déterminées, à partir du signal électrique délivré par les thermopiles du dispositif expérimental, en fonction du taux de charge α . Les différents taux de charge sont obtenus en faisant varier les débits relatifs du dioxyde de carbone et du liquide ionique. Lors des expériences, le débit de liquide ionique peut varier de $0.05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0.12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, celui du gaz varie de $0.06 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $0.35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Avant toute expérience, la température des préchauffeurs doit être réglée de telle manière que le signal calorimétrique reste invariable lorsqu'un seul fluide entre dans l'unité de mélange, quel que soit le débit (de 0 à $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les expériences commencent par la circulation du solvant seul dans le circuit. Le signal calorimétrique observé est le signal de la ligne de base (S_{LB} en μV). Le gaz est ensuite injecté dans le circuit. La chaleur associée à l'absorption du gaz conduit à un signal de la thermopile, (S_{M} en μV), allant de $100 \mu\text{V}$ à $900 \mu\text{V}$, selon les conditions expérimentales. La stabilité du signal est comprise entre $1 \mu\text{V}$ et $10 \mu\text{V}$. Après la mise en contact des fluides et la stabilisation du signal, les valeurs sont enregistrées pendant environ 30 min. La différence de signal ($S_{\text{M}} - S_{\text{LB}}$) est convertie en une puissance thermique de mélange (mW) en utilisant une constante d'étalonnage K ($\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$). L'enthalpie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est calculée, selon l'équation (2.24), comme le rapport de la différence des signaux mesurés et des débits molaires. L'enthalpie de solution peut être exprimée soit par mole de gaz, soit par mole de liquide ionique.

$$\Delta_{\text{sol}}H = \frac{S_{\text{M}} - S_{\text{LB}}}{K \cdot \dot{n}_i} \quad (2.24)$$

où, S_{M} et S_{LB} correspondent aux signaux de mélange et de ligne de base respectivement, K représente la constante de calibration du calorimètre et \dot{n}_i est le débit molaire de liquide

ionique ou de gaz.

Les enthalpies de solution seront représentées graphiquement en fonction du taux de charge α , défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}}{\dot{n}_{\text{LI}}} \quad (2.25)$$

où \dot{n}_{CO_2} et \dot{n}_{LI} ($\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}$) correspondent respectivement aux débits molaires du gaz et du liquide ionique.

La constante de calibration K, représentant la sensibilité de la thermopile, est déterminée par un étalonnage par effet Joule et par étalonnage chimique avec le système de référence {éthanol + eau}⁽¹³⁸⁾. La constante K dépend de l'unité de mélange, des contacts thermiques et des pertes de chaleur. La différence entre la sensibilité de la thermopile obtenue avec notre cellule et celle initialement donnée par le fournisseur (SETARAM) est généralement inférieure à 5 %.

La solubilité du gaz peut être déterminée en traçant l'enthalpie de solution ($\Delta_{\text{sol}}H$) en fonction du taux de charge α . Le comportement du système {gaz-liquide}⁽¹³⁹⁾ est illustré dans la Figure 2.12.

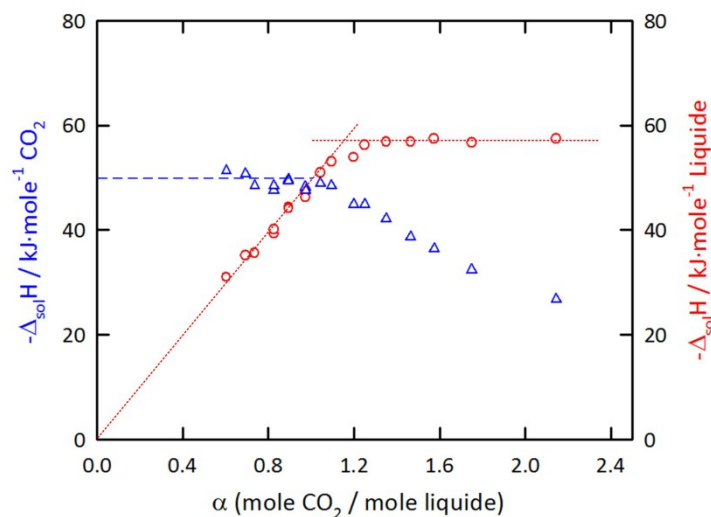


Figure 2.12. Exemple⁽¹³⁹⁾ d'enthalpie de solution par mole du CO_2 (Δ) et par mole du liquide (\circ)

Pour de faibles taux de charges, le gaz est complètement absorbé par le liquide et la

valeur absolue de l'enthalpie de solution par mole de liquide ionique (\odot) augmente linéairement avec le taux de charge du gaz. L'enthalpie reste invariable dès que le liquide est saturé en gaz. Quand l'enthalpie est exprimée par mole de soluté (Δ), nous observons un plateau aux faibles taux de charge (solution insaturée). Dans ce domaine, l'enthalpie par mole de dioxyde de carbone reste donc quasiment constante.

La solubilité est déterminée graphiquement, quand les enthalpies sont exprimées par mole de liquide, par le point d'intersection entre les deux courbes. Une régression linéaire est ajustée dans le domaine insaturé pour déterminer le point d'intersection avec le plateau.

L'incertitude sur le débit molaire (\dot{n}_i) dépend des incertitudes sur les masses volumiques (ρ_i) et sur les débits volumiques des pompes haute pression ($n_{i,v}$), elle est exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{\sigma \dot{n}_i}{\dot{n}_i} = \left[\left(\frac{\sigma \rho_i}{\rho_i} \right)^2 + \left(\frac{\sigma n_{i,v}}{n_{i,v}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

L'incertitude ($\sigma n_{i,v}/n_{i,v}$) sur le débit des pompes Isco donnée par le constructeur est de 0.3 %. L'incertitude sur le débit molaire du liquide ionique est inférieure à 0.5 %. La précision sur le débit molaire de gaz est estimée à environ 0.3 % à 5 MPa et 1.5 % à 0.5 MPa.

L'erreur expérimentale sur l'enthalpie de solution est estimée par propagation des incertitudes sur la constante K, sur le signal calorimétrique et sur les débits molaires des fluides.

L'erreur sur le signal due aux thermopiles est estimée à partir de la limite de détection du signal, donnée à 0.02 mW). Concernant la reproductibilité sur le signal, elle varie entre 1 % et 3 % et peut parfois atteindre 5 % pour les plus faibles effets calorifiques mesurés.

L'erreur maximale pour la $\Delta_{sol}H$ est finalement estimée entre 2 % et 8 %. L'incertitude maximale sur la valeur de solubilité a été estimée par une analyse statistique entre 5 % et 12 %.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Miscibilité des liquides ioniques avec l'eau

Les systèmes et températures étudiés sont indiqués dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Systèmes liquide ionique-eau étudiés

Liquide ionique	Température	
	303.40 K	315.10 K
[C ₆ mim][eFAP]	✓	✓
[C ₈ mim][BETI]	✓	✓
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	✓	✓
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	-	✓
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	-	✓

3.1.1. Solubilité de l'eau dans les liquides ioniques

Les résultats expérimentaux sont représentés, aux différentes températures, sous forme de diagrammes pression-composition. La pression de vapeur des liquides ioniques purs était inférieure à la limite de détection des instruments utilisés. Les données où l'on note une augmentation de la pression avec la fraction molaire en l'eau correspondent au domaine où le liquide ionique est insaturé. La limite de solubilité correspond à la fraction molaire à partir de laquelle la pression est constante. L'ensemble des données expérimentales sont regroupés dans l'Annexe B.

Un exemple de diagramme pression-composition est donné en Figure 3.1. Pour chacun des systèmes {liquide ionique-eau} étudiés, on observe une large déviation positive par rapport à la loi de Raoult.

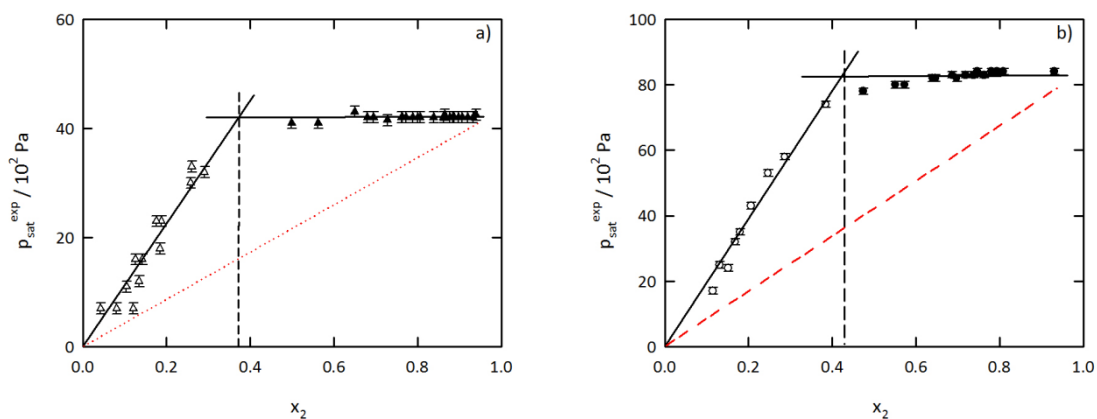


Figure 3.1. Pression de la vapeur saturante, $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$, du mélange $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -eau en fonction de la composition, exprimée en fraction molaire d'eau, x_2 . a) : 303.40 K; b) : 315.10 K. Les intersections correspondent à la solubilité de l'eau (x_{eau}) dans le liquide ionique et les lignes rouges en pointillées à la loi de Raoult.

La pression du mélange saturé en eau est inférieure à celle de l'eau pure, calculée à partir de l'EOS de Stull⁽¹⁴⁰⁾. Les écarts, dûs à la solubilité des liquides ioniques dans la phase aqueuse, sont entre 2 % et 8 % (Annexe B).

Dans le Tableau 3.2 nous présentons la solubilité de l'eau, exprimée en fraction molaire (x_{eau}), dans les liquides ioniques à 303.40 K et 315.10 K.

Tableau 3.2. Solubilité de l'eau dans les liquides ioniques

Liquide ionique	x_{eau}	
	303.40 K	315.10 K
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$	0.313	0.258
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$	0.344	0.394
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0.370	0.420
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$	-	0.454
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	-	0.711

Contrairement à ce qui est observée pour la majorité des liquides ioniques, la solubilité de l'eau diminue avec la température pour le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$ (Tableau 3.2), qui présente une LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) avec l'eau.

Nous avons observé une solubilité d'eau plus importante dans les liquides ioniques fluorés que dans leurs équivalents équivalents hydrogénés. Compte tenu de la diminution de la solubilité de l'eau observée lors de la fluorination totale des alcanes et de l'augmentation observée lors d'une fluorination partielle⁽¹⁴¹⁾, le comportement observé avec les différentes fluorinations des liquides ioniques (cation – anion) nécessiterait une étude expérimentale plus approfondie.

3.2. Masse volumique des liquides ioniques

Les masses volumiques des liquides ioniques ont été mesurées pour des températures comprises entre 293 K et 343 K et des pressions jusqu'à 25 MPa. Au total, sept (7) liquides ioniques, basés sur le cation 1-Alkyl-3-méthylimidazolium ont été étudiés, dont trois (3) synthétisés pendant ce travail et quatre (4) obtenus auprès de fournisseurs ou via des collaborations avec d'autres laboratoires.

Les données de masses volumiques, en fonction de la température et de la pression, sont groupées dans l'Annexe D.1. Les masses volumiques à 0.1 MPa, de liquides ioniques de la littérature, sont indiquées dans l'Annexe D.2.

3.2.1. Analyse des résultats expérimentaux à pression atmosphérique

L'évolution des masses volumiques des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique est illustrée dans la Figure 3.2.

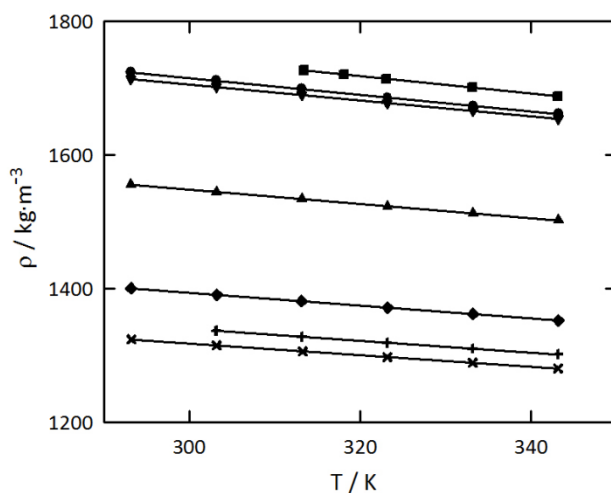


Figure 3.2. Masses volumiques des liquides ioniques en fonction de la température à 0.1 MPa. ■ [C₈H₄F₁₃mim][BETI]; ● [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂]; ▼ [C₂mim][eFAP]; ▲ [C₆mim][eFAP]; ◆ [C₈mim][BETI]; + [C₈mim][C₄F₉SO₃]; × [C₈mim][NTf₂]. Les lignes correspondent aux corrélations linéaires

Une équation linéaire a été utilisée pour corrélérer les points expérimentaux.

$$\rho^{\text{cal}} = \alpha + b \cdot (T/K) \quad (3.1)$$

où ρ^{cal} représente la masse volumique calculée, α et b représentent les paramètres ajustés.

Les résultats des corrélations linéaires sont donnés dans le Tableau 3.3. L'écart type maximal des corrélations est de 0.12.

Tableau 3.3. Paramètres α et b des équations linéaires (3.1) représentant les masses volumiques des liquides ioniques en fonction de la température, dans le domaine compris entre 293 K et 343 K. s représente l'écart type.

Liquide ionique	$\alpha / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$b / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	s
[C ₂ mim][eFAP]	2060.0	-1.1897	0.02
[C ₆ mim][eFAP]	1869.5	-1.0720	0.12
[C ₈ mim][NTf ₂]	1578.3	-0.8688	0.11
[C ₈ mim][BETI]	1680.8	-0.9576	0.07
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	2088.6	-1.2426	0.07
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	2133.8	-1.3001	0.01
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	1607.0	-0.8915	0.06

Les résultats de masses volumiques montrent la forte dépendance de cette propriété avec la structure des liquides ioniques. La masse volumique augmente selon l'ordre suivant :

$$\rho_{[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]} < \rho_{[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]} < \rho_{[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]} < \rho_{[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]} < \rho_{[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]} < \rho_{[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]} < \rho_{[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]}$$

Pour les liquides ioniques associés à l'anion [eFAP]⁻, la masse volumique dépend de la longueur de la chaîne alkyle du cation. La masse volumique diminue d'environ 9.2 % quand on passe de deux atomes de carbone à six. De la même façon, pour les liquides ioniques associés à l'anion [NTf₂]⁻ les masses volumiques diminuent de 6.7% quand la chaîne passe de six à dix atomes de carbone.

Notre travail montre une augmentation systématique de la masse volumique des liquides ioniques avec le greffage de groupements fluoroalkyles sur le cation ou sur l'anion. Ceci est dû à la plus grande masse molaire de fluor comparée avec celle de l'hydrogène.

Dans cette thèse, nous avons étudiés les anions $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BETI}]^-$, $[\text{eFAP}]^-$ et $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$. Le liquide ionique non-fluoré sur le cation et associé à l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ présente la plus faible masse volumique (1.7 % et 5.4 % plus faible comparée à une association avec les anions $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ et $[\text{BETI}]^-$). Le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$ est environ 11.5 % moins dense que le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽¹⁴²⁾. La masse volumique augmente avec la nature de l'anion selon l'ordre suivant : $[\text{NTf}_2]^- > [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^- > [\text{BETI}]^- > [\text{eFAP}]^-$.

Il existe des modèles empiriques^(143,144) pour prédire les masses volumiques des liquides ioniques. Ces modèles sont basés sur un comportement 'idéal' des volumes molaires des mélanges de liquides ioniques⁽¹⁴⁵⁾. Le comportement 'idéal' est indépendant de la température et le volume molaire d'un liquide ionique est considéré comme la somme de volumes molaires effectifs des ions qui le composent. Un tel modèle a été récemment amélioré par Jacquemin *et al.*⁽¹⁴⁶⁾ en utilisant 220 liquides ioniques de structures différentes. La précision du modèle sur le volume molaire est de 0.36 %.

Le modèle a été testé avec les liquides ioniques étudiés dans ce travail, et plus particulièrement avec les nouveaux liquides ioniques ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$). Nous avons comparé les volumes molaires effectifs des ions obtenus expérimentalement avec ceux calculés par le modèle de contribution de Jacquemin *et al.*⁽¹⁴⁶⁾.

Pour le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, le volume molaire effectif de l'anion calculé est plus faible. La déviation observée est de -0.7 % à 303.15 K et de -3.3 % à 343.15 K. Ceci indique que la contribution de l'anion $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ sur la masse volumique du liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ est différente de celle prévue par le modèle.

Dans le cas du liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, le volume molaire effectif du cation $[\text{BETI}]^+$ calculé par le modèle est 0.1 % plus élevé à 303.15 K, 0.6 % plus faible à 343.15 K. Pour cet anion, on note un bon accord avec le modèle.

Pour les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, nous ne pouvons pas effectuer de comparaison car le cation $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$ ne fait pas partie de la base de données pris en compte dans le développement du modèle de contribution.

Nos valeurs expérimentales ont été comparées avec des données disponibles de la littérature. Les déviations (δ) représente l'écart entre les valeurs de masses volumiques calculées (ρ^{cal}) à partir de l'équation (3.1) et celles de la littérature (ρ^{lit}).

Les données disponibles dans la littérature, en fonction de la température, ne concernent que les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$. Les déviations obtenues

sont présentées dans les Figures 3.3 et 3.4. Dans le Tableau 3.4 nous présentons, pour l'ensemble des liquides ioniques étudiés dans ce travail, les données des masses volumiques disponibles qu'à une température donnée dans la littérature.

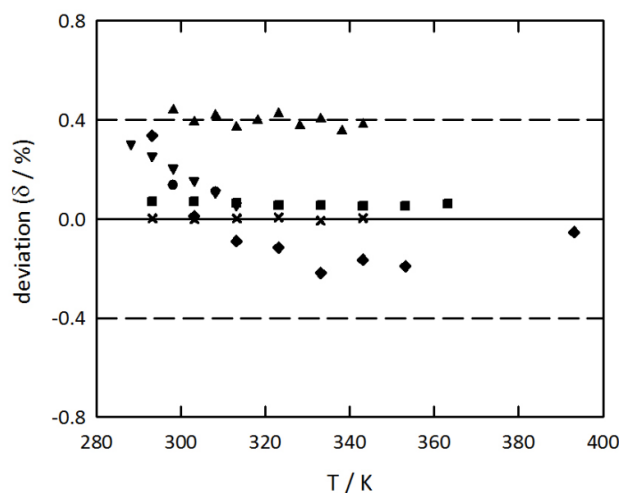


Figure 3.3. Comparaison de nos mesures avec la littérature de la masse volumique du $[C_8mim][NTf_2]$ en fonction de la température à pression atmosphérique. \blacktriangle Kato *et al.*⁽¹⁴⁷⁾; \blacktriangledown Tokuda *et al.*⁽¹⁴⁸⁾; \blacklozenge Gardas *et al.*⁽¹⁴⁹⁾; \bullet Zaitsau *et al.*⁽¹⁵⁰⁾; \blacksquare Jacquemin *et al.*⁽¹⁴⁶⁾; \times ce travail. $\delta = (\rho^{lit} - \rho^{cal})/\rho^{cal}$

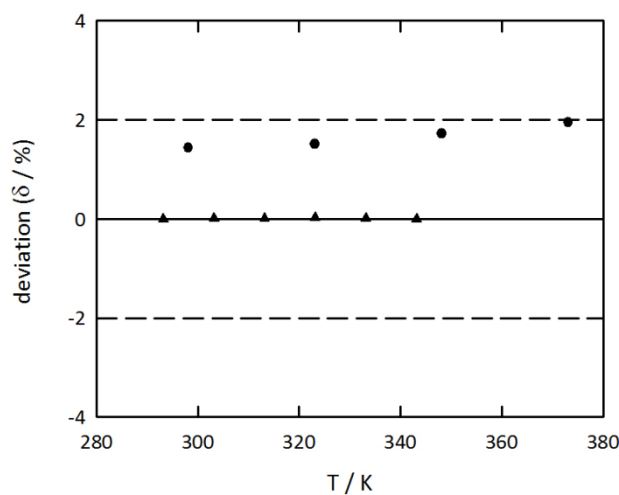


Figure 3.4. Comparaison de nos mesures avec les données de masse volumique du $[C_6mim][eFAP]$ de la littérature en fonction de la température à pression atmosphérique. \bullet Yokozeki *et al.*⁽⁸³⁾; \blacktriangle ce travail. $\delta = (\rho^{lit} - \rho^{cal})/\rho^{cal}$

Les déviations observées avec les données de Tokuda *et al.*⁽¹⁴⁸⁾ pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ varient beaucoup avec la température. Cet auteur a déterminé la masse volumique à l'aide d'un dispositif DA-100 (Kyoto Electronics Manufacturing Co. Ltd, mesure par la méthode d'oscillation, fluide de calibration : air sec et eau distillée) dans une gamme de température restreinte (entre 293 K et 313 K) avec une incertitude sur la mesure d'environ $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. La déviation décroît avec la température (+0.3 % à 288.15 K à +0.05 % à 313.15 K).

Les valeurs de Zaitsau *et al.*⁽¹⁵⁰⁾ déterminées par pycnométrie à 298.15 K et 308.15 K, avec une incertitude de l'ordre de $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, sont environ 0.1 % plus élevées.

Les données de Kato *et al.*⁽¹⁴⁷⁾ sont les plus éloignées (Figure 3.3) avec une déviation moyenne de +0.4 %. La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un densimètre Anton Paar (modèle DMA 4500) avec une incertitude sur la mesure de $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les valeurs de Gardas *et al.*⁽¹⁵¹⁾, obtenues avec un densimètre Anton Paar (modèle DMA 512 P, incertitude de $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) sont 0.34 % plus élevée à 293 K. La déviation observée diminue jusqu'à -0.25 % aux températures élevées.

Nos données expérimentales sont en très bon accord avec celles obtenues par Jacquemin *et al.*⁽¹⁴⁶⁾ à l'aide d'un densimètre d'Anton Paar (modèle DMA 4500, incertitude sur la mesure de $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Une déviation moyenne de +0.06 % est observée dans la gamme de températures étudiées.

Pour le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, les données expérimentales de Yokozeki *et al.*⁽⁸³⁾ sont environ 2% plus élevées dans la gamme de températures étudiées. La mesure de la masse volumique a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre (modèle Micromeritics AccuPyc1330, incertitude sur la mesure de $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). La quantité d'eau dans l'échantillon est indiquée comme inférieure à 50 ppm, et la pureté molaire, comme supérieure à 0.99. Ainsi, la grande déviation ne peut être expliquée que par un problème de technique expérimentale.

Pour les deux liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, les déviations obtenues, avec la plupart des données disponibles dans la littérature, sont systématiquement positives par rapport nos données expérimentales. Les quantités d'eau dans les échantillons indiquées dans la littérature et ce travail étant inférieures à 50 ppm, nous pouvons attribuer les différences observées aux étalonnages des dispositifs expérimentaux ou à la quantité d'impuretés présentes dans les liquides ioniques.

Tableau 3.4. Données des masses volumiques tirées de la littérature et masses volumiques calculées (ρ^{cal}) à partir de l'équation (3.1) pour les liquides ioniques étudiés

Liquide ionique	T / K	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		Réf.
		Ce travail	Lit.	
[C ₂ mim][eFAP]	293.15	1713.3	1710.0	[152]
[C ₆ mim][eFAP]	293.15	1555.3	1560.0	[153]
			1557.0	[154]
[C ₈ mim][NTf ₂]	298.15	1319.2	1320.8	[155]
			1319.8	[156]
			1320.6	[157]
			1320.0	[158]
			1317.0	[159]
[C ₈ mim][BETI]	296.15	1397.2	1340.0	[43]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	296	1719.6	1770.0	[104]
			1770.0	[160]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	-	-	-	-
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	-	-	-	-

Dans le Tableau 3.4, il est à noter que la valeur de la masse volumique du [C₂mim][eFAP] obtenu auprès du fournisseur Merck est 0.2 % plus faible que celle de notre liquide ionique. Pour [C₆mim][eFAP], des déviations de +0.3 % et de +0.1 % ont été observées par rapport aux données d'Ignat'ev *et al.*⁽¹⁵³⁾ et de Yao *et al.*⁽¹⁵⁴⁾. Concernant le [C₈mim][NTf₂] les déviations maximales sont de ± 0.2 %.

Pour le [C₈mim][BETI] la valeur de Qu *et al.*⁽⁴³⁾ est 4.1 % plus faible que la notre. Cependant, Qu *et al.*⁽⁴³⁾ n'indiquent ni la technique expérimentale, ni la pureté du liquide ionique (en particulier la quantité en eau et en halogènes). Pour le [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], l'écart est important (+ 2.9 %). Il peut être attribué à la technique pycnométrique, utilisée par Singh *et al.*⁽¹⁰⁴⁾ et par Bara *et al.*⁽¹⁶⁰⁾. Finalement, pour les liquides [C₈H₄F₁₃mim][BETI] et [C₈mim][C₄F₉SO₃], aucune données bibliographique n'a pas été trouvée.

3.2.2. Analyses des résultats expérimentaux aux pressions élevées

Le domaine de données de masses volumiques des liquides ioniques a été étendu aux températures comprises entre 293 K et 343 K et des pressions jusqu'à 25 MPa. Les nouvelles données ont été corrélées à l'aide de l'équation de Tait.

$$\rho(T, p) = \left[\frac{\rho^0(T, p^0)}{1 - C \cdot \ln \left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p^0} \right)} \right] \quad (3.2)$$

avec $\rho^0(T, p^0)$ la masse volumique de référence à T et $p^0 = 0.1$ MPa. "C " est un paramètre ajustable et B(T) est un polynôme du second degré défini par :

$$B(T) = \sum_{i=0}^2 B_i(T)^i \quad (3.3)$$

Le Tableau 3.5 présente les paramètres C et B(T) de l'équation de Tait. Dans l'Annexe D.1, nous présentons également l'écart type, s. Cet écart type est inférieur à $0.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les Figures 3.5 et 3.6 représentent les masses volumiques expérimentales pour tous les liquides ioniques étudiés en fonction de température et de pression. L'étude de la masse volumique en fonction de la température et de la pression donne accès aux propriétés thermodynamiques dérivées, telles que les coefficients mécaniques.

Tableau 3.5. Paramètres B_i et C de l'équation de Tait corrélant la masse volumique des liquides ioniques en fonction de température et de pression. s correspond à l'écart type des points à l'équation de Tait

Liquide ionique	$10^2 \cdot C$	B_0 / MPa	B_1 /MPa·K ⁻¹	$10^3 \cdot B_2$ /MPa·K ⁻²	s
[C ₂ mim][eFAP]	+7.713	+413.748	-1.182	+0.912	0.01
[C ₆ mim][eFAP]	+6.997	+289.715	-0.655	+0.253	0.01
[C ₈ mim][NTf ₂]	+7.380	+380.014	-1.131	+0.976	0.01
[C ₈ mim][BETI]	+7.188	+519.808	-2.150	+2.652	0.01
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	+6.363	+255.321	-0.591	+0.193	0.05
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	+6.217	+418.788	-1.662	+1.875	0.01
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	+6.537	+319.892	-1.023	+0.937	0.01

Nous avons mesuré les masses volumiques et nous avons calculé les coefficients mécaniques, la dilatation isobare (α_p) et la compressibilité isotherme (κ_T), en fonction de température et de pression.

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (3.4)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \quad (3.5)$$

Les coefficients mécaniques ont été calculés à partir des équations (3.4) et (3.5) en utilisant l'équation de Tait (3.2). Les coefficients sont très sensibles aux fonctions utilisées pour corréler la masse volumique⁽¹⁶¹⁾.

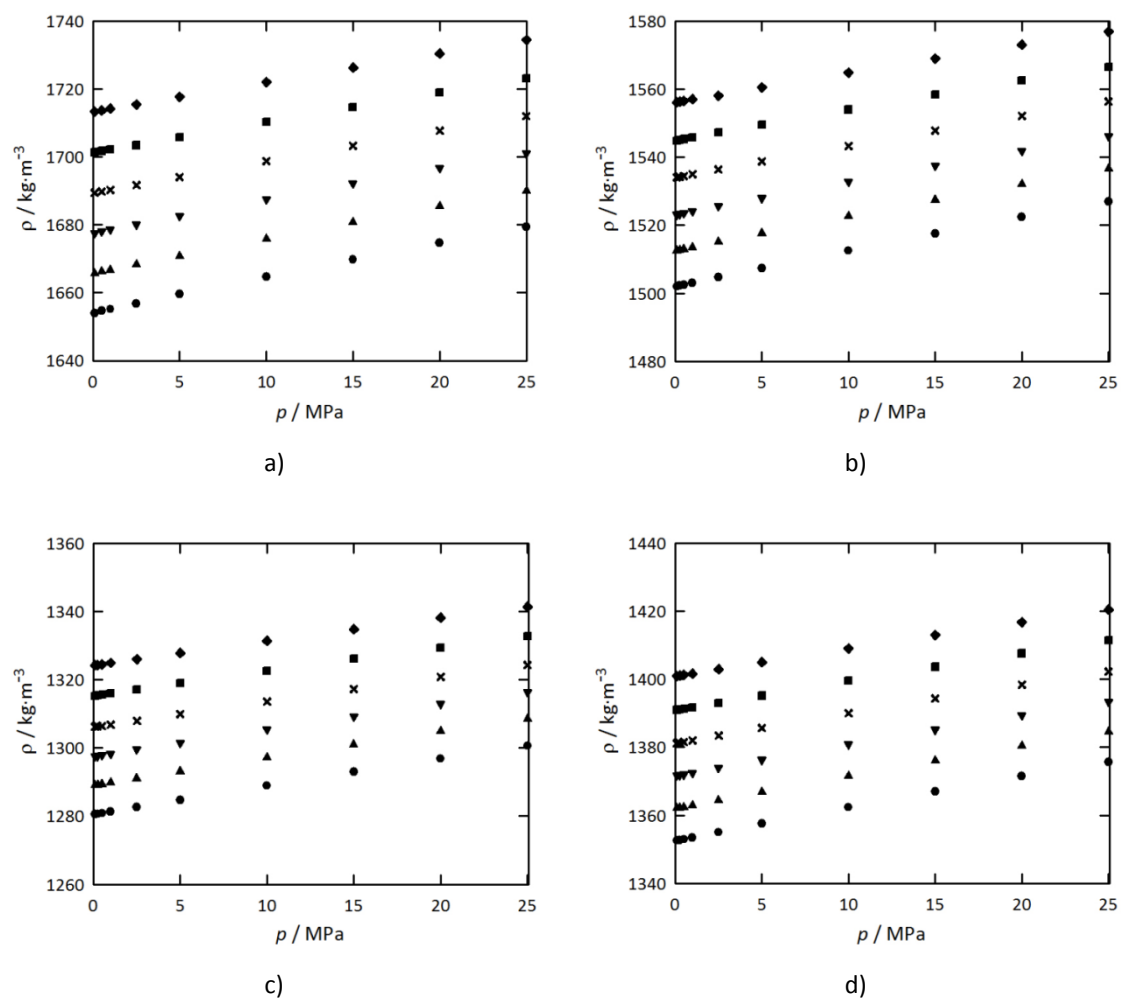


Figure 3.5. Masses volumiques en fonction de la température et de la pression. a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$; b) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; c) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; d) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$. \blacklozenge 293 K; \blacksquare 303; \times 313 K; \blacktriangledown 323 K; \blacktriangle 333 K; \bullet 343 K

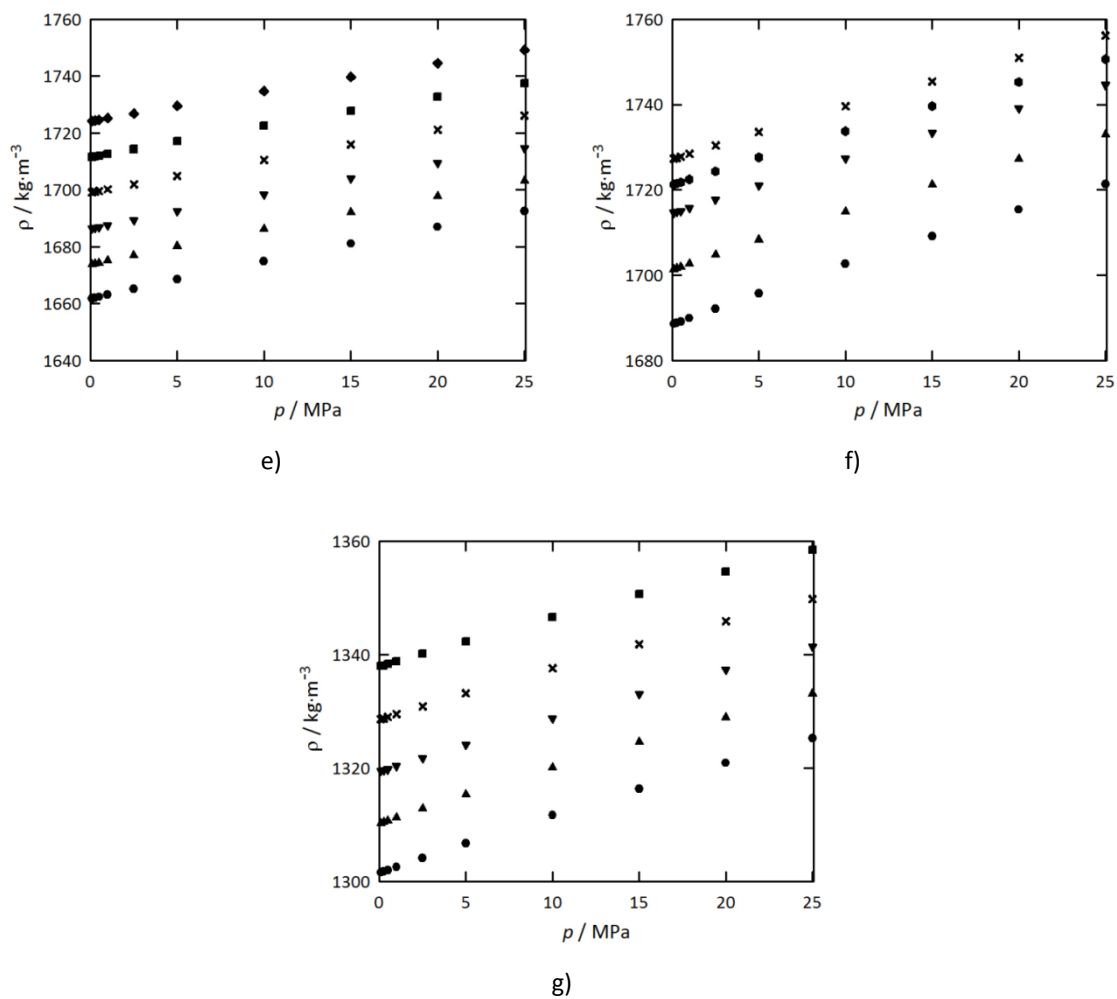


Figure 3.6. Masses volumiques en fonction de la température et de la pression. e) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; f) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; g) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. ◆293 K; ■303; ×313 K; ●318 K; ▼323 K; ▲333 K; ●343 K

Afin de discuter des effets provoqués par la température et la pression sur les propriétés volumiques des liquides ioniques, les masses volumiques et les coefficients mécaniques ont été calculés aux températures et pressions extrêmes (Tableau 3.6). L'ensemble des données des coefficients mécaniques est fourni dans l'Annexe D.3.

Tableau 3.6. Masses volumiques et coefficients mécaniques des liquides ioniques aux valeurs extrêmes de température et de pression.

Liquide ionique	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$			
	0.1 MPa		25 MPa	
	293.15 K	343.15 K	293.15 K	343.15 K
[C ₂ mim][eFAP]	1713.5	1654.3	1734.6	1679.5
[C ₆ mim][eFAP]	1556.3	1502.2	1577.2	1527.1
[C ₈ mim][NTf ₂]	1324.5	1280.6	1341.5	1300.7
[C ₈ mim][BETI]	1401.1	1352.8	1420.7	1375.9
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	1724.4	1661.9	1749.4	1692.6
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	1727.9*	1688.7	1756.7*	1721.5
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	1338.1**	1301.7	1358.6**	1325.3

Liquide ionique	$10^3 \alpha_p / \text{K}^{-1}$			
	0.1 MPa		25 MPa	
	293.15 K	343.15 K	293.15 K	343.15 K
[C ₂ mim][eFAP]	0.702	0.704	0.702	0.704
[C ₆ mim][eFAP]	0.721	0.693	0.669	0.618
[C ₈ mim][NTf ₂]	0.693	0.653	0.643	0.592
[C ₈ mim][BETI]	0.709	0.693	0.645	0.640
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	0.738	0.739	0.680	0.651
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	0.768*	0.761	0.681*	0.671
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	0.708**	0.671	0.644**	0.595

Liquide ionique	$\kappa_T / \text{GPa}^{-1}$			
	0.1 MPa		25 MPa	
	293.15 K	343.15 K	293.15 K	343.15 K
[C ₂ mim][eFAP]	0.529	0.666	0.457	0.557
[C ₆ mim][eFAP]	0.585	0.737	0.491	0.594
[C ₈ mim][NTf ₂]	0.557	0.690	0.475	0.569
[C ₈ mim][BETI]	0.612	0.761	0.512	0.613
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	0.610	0.790	0.499	0.613
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	0.755*	0.896	0.589*	0.672
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	0.649**	0.823	0.528**	0.638

* : mesuré à 313.15 K

** : mesuré à 303.15 K

Le long des deux isothermes, 293.15 K et 343.15 K, l'augmentation de la masse volumique avec la pression dépend du liquide ionique. Nous observons que les liquides ioniques sont moins sensibles aux variations de la pression qu'aux variations de la température. Comme il a été montré dans le travail de Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾, cette observation n'est pas valable pour tous les liquides ioniques car le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$, par exemple, est plus affecté par la variation de la pression que par la variation de la température.

Les coefficients mécaniques des liquides ioniques (la dilatation isobare α_p et la compressibilité isotherme κ_T), calculés pour tous les liquides ioniques étudiés à partir des équations (3.5) et (3.6), ne présentent pas des variations similaires en fonction de la température et de la pression. Le long des deux isothermes, 293.15 K et 343.15 K, les coefficients mécaniques diminuent avec la pression, sauf pour le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$, dont le coefficient de dilatation isobare reste invariable. Le α_p varie (de 0.643 à 0.768) $\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 293.15 K et (de 0.592 à 0.761) $\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 343.15 K. Pareillement, le κ_T varie (de 0.457 à 0.755) GPa^{-1} à 293.15 K et (de 0.577 à 0.896) GPa^{-1} à 343.15 K. Le long des deux isobares, la dilatation isobare diminue avec la température sauf pour le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$ et le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, dont les coefficients augmentent légèrement. Le α_p varie de $0.653 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à $0.768 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 0.1 MPa, et de $0.592 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à $0.681 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ à 25 MPa. Le κ_T varie de 0.457 à 0.672 GPa^{-1} à 0.1 MPa et de 0.457 à 0.672 GPa^{-1} à 25 MPa. A partir de cette analyse nous pouvons observer que le coefficient de compressibilité isotherme est plus sensible aux variations de la température et de la pression que le coefficient de dilatation isobare. Nous pouvons également remarquer que tous les liquides ioniques possèdent des valeurs de coefficients mécaniques du même ordre de grandeur. Concernant le α_p , le liquide ionique le plus sensible aux variations de la température est le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, tandis que le plus sensible aux variations de la pression est le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$. Pour le κ_T , nous observons que le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est le plus sensible aux changements de la température, tandis que le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ est le plus sensible aux changements de la pression.

L'influence des conditions de température et de pression sur les coefficients mécaniques des liquides ioniques est illustrée dans la Figure 3.7.

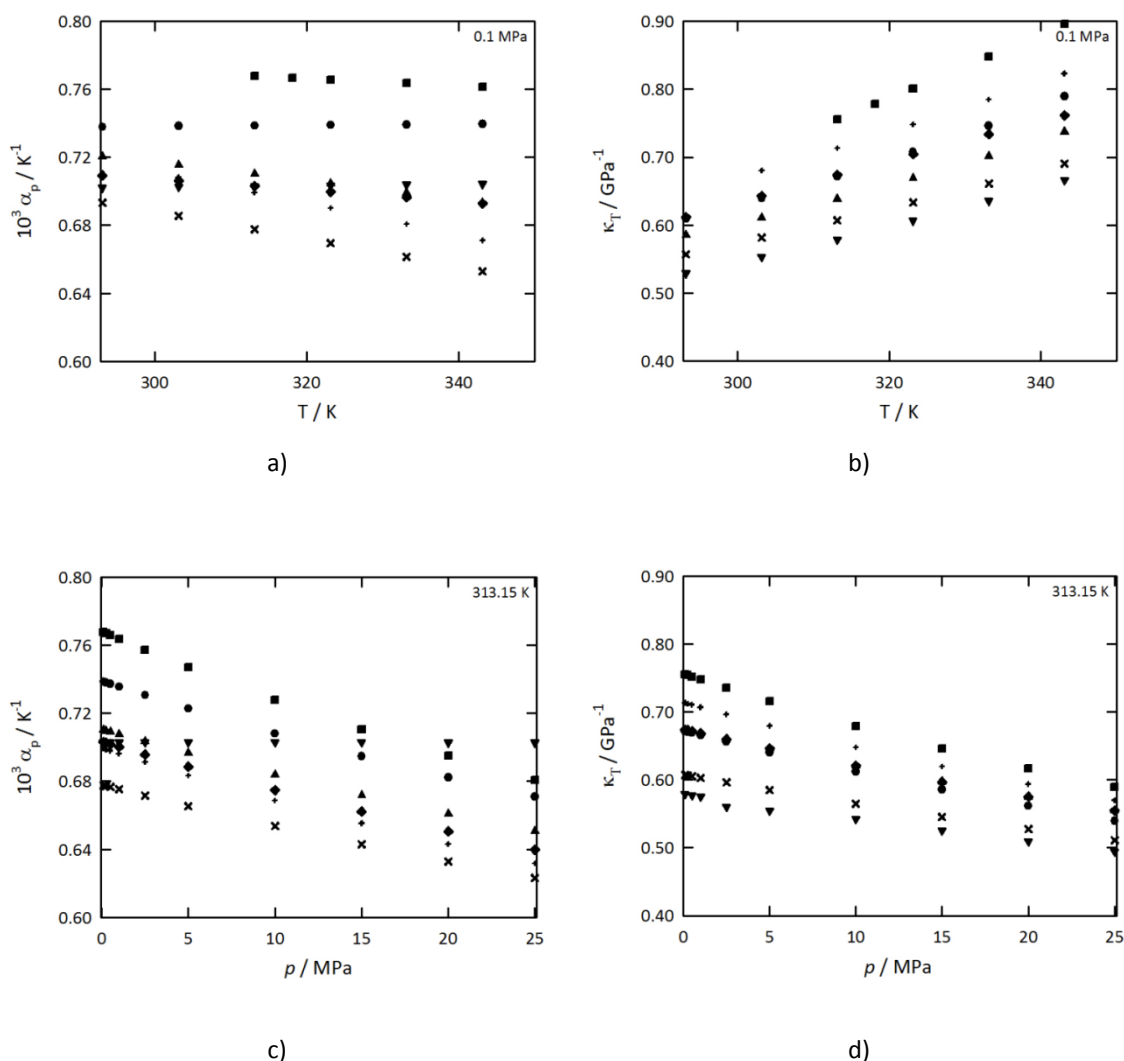


Figure 3.7. a) et c) : coefficients de dilatation isobare (α_p) ; b) et d) : compressibilité isotherme (κ_T) en fonction de la température et de la pression. ■ [C₈H₄F₁₃mim][BETI]; ● [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂]; ▼ [C₂mim][eFAP]; ▲ [C₆mim][eFAP]; ◆ [C₈mim][BETI]; + [C₈mim][C₄F₉SO₃]; × [C₈mim][NTf₂]

Nous remarquons que le liquide ionique [C₂mim][eFAP] possède à 343.15 K et 25 MPa, le α_p le plus élevé et le κ_T le plus faible.

La fluorination du cation [C₈mim]⁺ conduit à une sensibilité plus élevée des coefficients mécaniques aux variations de la température et de la pression. Le liquide ionique [C₈H₄F₁₃mim][BETI] présente, sous l'effet de la pression, la variation volumique la plus remarquable.

Pour les liquides ioniques non-fluorés sur le cation, l'ajout des groupements fluoroalkyles sur l'anion [NTf₂]⁻ influence uniquement le coefficient de dilatation isobare, qui devient moins sensible aux changements de la température et de la pression.

La comparaison des coefficients mécaniques de [C₆mim][eFAP], [C₈mim][C₄F₉SO₃] et [C₈mim][NTf₂] montre que la nature de l'anion affecte très peu le α_p et le κ_T .

Dans la littérature nous pouvons trouver des données de coefficient de dilatation isobare et de coefficient de compressibilité isotherme pour plusieurs liquides ioniques.

Gu et Brennecke⁽¹⁶³⁾ ont étudié les coefficients mécaniques pour des liquides ioniques basés sur des cations imidazolium et pyridinium, associées avec les anions [BF₄]⁻ et [PF₆]⁻. Leur travail a été effectué pour des températures comprises entre 298.2 K et 343.2 K et pour des pressions jusqu'à 206.9 MPa. La masse volumique des liquides ioniques, à pression ambiante, a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre (incertitude de 8 kg·m⁻³), et aux pressions élevées à l'aide d'un jauge de poids mort (Aschcroft Portable Gauge Tester, Manning, Maxwell & Moore, Inc., incertitude de 14 kg·m⁻³).

Plus récemment, d'autres travaux sont apparus dans la littérature. Gomes de Azevedo *et al.*^(164,165) ont publié des données de coefficients mécaniques pour les liquides ioniques [bmim][BF₄], [bmim][PF₆], [bmim][NTf₂] et [hmim][NTf₂]. Les propriétés volumétriques des liquides ioniques ont été déterminées en fonction de température et de pression soit à l'aide d'un densimètre Anton Paar DMA 512P (précision sur la masse volumique inférieur à 0.02 %), soit indirectement par la mesure de la vitesse du son (incertitude de la mesure 0.2 %).

Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾ ont aussi étudié les propriétés volumétriques des liquides ioniques basés sur le cation 1-Alkyl-3-methylimidazolium combinés avec différents anions. Les masses volumiques ont été déterminées à l'aide d'un densimètre Anton Paar (modèle DMA 512P), en fonction de température et de pression. L'incertitude sur la masse volumique est estimée 1 kg·m⁻³. Finalement, Gardas *et al.*^(166,149) et Tomé *et al.*⁽¹⁶⁷⁾ ont étudié l'influence de la structure des ions composant des liquides ioniques sur les propriétés volumétriques. La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un densimètre Anton Paar (modèle DMA 512P) en fonction de température et de pression (incertitude de la mesure environ 1 kg·m⁻³).

Les Figures 3.8 et 3.9 illustrent la variation des coefficients mécaniques, collectés dans la littérature et de ce travail, avec la température à pression atmosphérique.

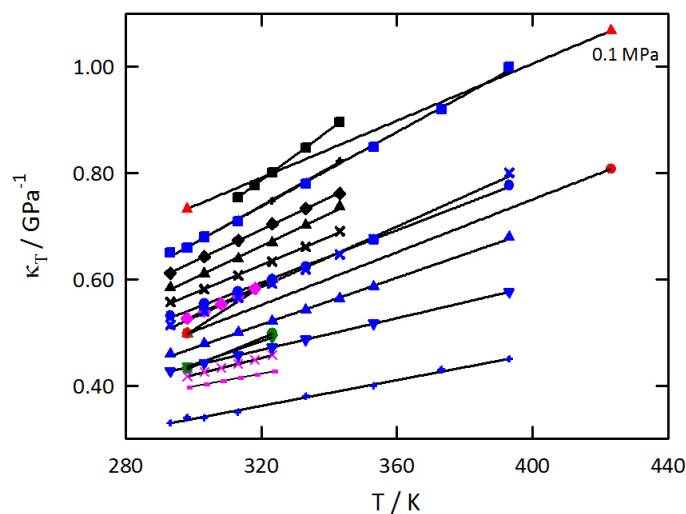


Figure 3.8. Compressibilité isotherme κ_T en fonction de la température à 0.1 MPa. ■ $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; ▲ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; ◆ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$; + $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ● $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]^{(163)}$; ▼ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]^{(163)}$; ▲ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]^{(163)}$; × $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]^{(164)}$; - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]^{(164)}$; ◆ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(165)}$; ● $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(162)}$; ▲ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]^{(162)}$; + $[\text{C}_2\text{mim}][\text{MeSO}_4]^{(167)}$; ▼ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{(166)}$; ▲ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(149)}$; ● $[\text{C}_3\text{mpy}][\text{NTf}_2]^{(166)}$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(149)}$; ■ $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(167)}$. Les symboles pleins en noir représentent les valeurs de ce travail et les couleurs indiquent des données issues d'un même groupe de recherche

A partir de la Figure 3.8 nous pouvons faire les observations suivantes : i) Une grande dispersion des données de la littérature est observée. Les différences peuvent provenir de plusieurs facteurs, notamment des fonctions utilisées pour corréliser les masses volumiques expérimentales ainsi que des impuretés présentes dans les liquides ioniques. ii) Le coefficient de compressibilité isotherme est sensible à la structure des liquides ioniques. Le κ_T semble évoluer plutôt avec la nature de l'anion que celle du cation, même si dans cette comparaison nous n'avons examiné que deux types de cations, le $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ et le $[\text{C}_3\text{mpy}]^+$. iii) Le liquide ionique combiné avec l'anion $[\text{MeSO}_4]^-$ possède le κ_T le plus faible tandis que celui avec le $[\text{EtSO}_4]^-$ le plus élevé. Dans ce cas, nous pouvons remarquer une grande évolution du coefficient avec la chaîne alkyle des anions alkylsulfate. iv) Les liquides ioniques associés avec les anions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ sont groupés dans la même zone, bien séparés des autres familles d'anions. v) Pour les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, le coefficient de compressibilité isotherme augmente en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation ($n=2-10$). vi) Les liquides ioniques étudiés dans ce travail, contenant des anions autres que le $[\text{NTf}_2]^-$, présentent des valeurs plus élevées que ceux associés avec ce dernier anion. vii) Les données de

Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾ et de Gomes de Azevedo *et al.*⁽¹⁶⁵⁾, pour le [C₄mim][NTf₂], sont en bon accord avec une déviation de +3.7 % à 298.15 K. vii) La valeur de Gardas *et al.*⁽¹⁴⁹⁾ pour le [C₈mim][NTf₂] est de 6.8 % en moyenne plus faible que la nôtre. Notre valeur est cohérente avec celles de la littérature, si l'on tient compte que l'incertitude associée aux coefficients mécaniques est, selon les auteurs, de ±5 %.

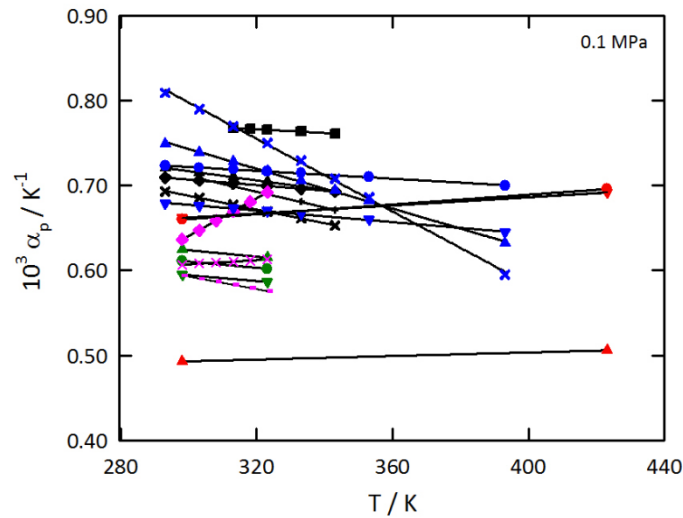


Figure 3.9. Coefficients de dilatation isobare α_p en fonction de la température à 0.1 MPa. ■ [C₈H₄F₁₃mim][BETI]; ▲ [C₆mim][eFAP]; ◆ [C₈mim][BETI]; + [C₈mim][C₄F₉SO₃]; × [C₈mim][NTf₂]; ● [C₄mim][PF₆]⁽¹⁶³⁾; ▼ [C₈mim][PF₆]⁽¹⁶³⁾; ▲ [C₈mim][BF₄]⁽¹⁶³⁾; × [C₄mim][PF₆]⁽¹⁶⁴⁾; - [C₄mim][BF₄]⁽¹⁶⁴⁾; ◆ [C₄mim][NTf₂]⁽¹⁶⁵⁾; ▼ [C₂mim][NTf₂]⁽¹⁶²⁾; ● [C₄mim][NTf₂]⁽¹⁶²⁾; ▲ [C₂mim][EtSO₄]⁽¹⁶²⁾; ▼ [C₂mim][CF₃SO₃]⁽¹⁶⁶⁾; ▲ [C₂mim][NTf₂]⁽¹⁴⁹⁾; ● [C₃mpy][NTf₂]⁽¹⁶⁶⁾; × [C₈mim][NTf₂]⁽¹⁴⁹⁾. Les symboles pleins en noir représentent les valeurs de ce travail et les couleurs indiquent des données issues d'un même groupe de recherche

Concernant le coefficient de dilatation isobare, nous observons que : i) le liquide ionique associé à l'anion [EtSO₄]⁻ possède le coefficient le plus faible bien loin du reste des liquides ioniques examinés. ii) Les liquides ioniques combinés aux anions [BF₄]⁻ et [PF₆]⁻ sont groupés dans la même zone, bien séparés des autres familles d'anions. iii) Pour le liquide [C₄mim][NTf₂], les données de Gomes de Azevedo *et al.*⁽¹⁶⁵⁾, à 298.15 K, sont 5.5 % plus faibles par rapport celles de Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾. iv) Selon Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾, pour les liquides ioniques [C₂mim][NTf₂] et [C₄mim][NTf₂], la longueur de la chaîne alkyle du cation n'affecte pas le coefficient de dilatation isobare. Par contre, la comparaison de l'ensemble des données de la littérature pour [C_nmim][NTf₂] ne permet pas de conclure ici sur l'effet de la longueur de la

chaîne alkyle du cation sur le coefficient de dilatation isobare. v) La comparaison entre le $[\text{C}_3\text{mpy}][\text{NTf}_2]$ et le $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ montre que la nature du cation change l'influence de la température sur le α_p . vi) Pour le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, les valeurs en fonction de la température de Gardas *et al.*⁽¹⁴⁹⁾ sont entre 16.7 % et 8.4 % plus élevées que les nôtres. Cette grande différence peut être attribuée d'une part, à l'étalonnage du densimètre utilisé pour la mesure de la masse volumique et d'autre part aux impuretés présentes dans l'échantillon utilisé.

Il est aussi intéressant de comparer les coefficients mécaniques des liquides ioniques avec ceux d'autres solvants moléculaires. Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾ ont comparé les coefficients mécaniques des liquides ioniques basés sur le 1-alkyl-3-methylimidazolium, associés aux anions ($[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$) avec le NaCl, et des solvants polaires et non-polaires, cycliques ou non-cycliques (octane, benzène, méthanol, acétonitrile, etc.). Les résultats montrent que les liquides ioniques possèdent clairement des coefficients mécaniques plus faibles que les solvants organiques, des κ_T similaires à ceux de NaCl et des α_p plus élevés que ceux de NaCl.

Dans le travail de Jacquemin *et al.*⁽¹⁶²⁾, il n'existe pas des données concernant l'effet de fluorination des liquides ioniques et des solvants organiques sur les coefficients mécaniques. Pour cette raison, nous avons comparé les coefficients mécaniques des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ avec ceux du benzène et de l'hexafluorobenzène. Dans la Figure 3.10 nous avons représenté la compressibilité isotherme en fonction de la dilatation isobare de ces quatre liquides à 0.1 MPa et en fonction de la température, comprise entre 293.15 K et 343.15 K.

Les coefficients mécaniques du benzène et du hexafluorobenzène, calculés à partir des données de Dymond *et al.*⁽¹⁶⁸⁾, sont clairement plus élevés que ceux des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Ces derniers se comportent de façon différente des deux solvants organiques. L'effet de la température sur les coefficients mécaniques est plus remarquable pour le benzène et le hexafluorobenzène que pour les liquides ioniques. Cependant, la fluorination des molécules conduit à un effet similaire pour les deux familles des solvants.

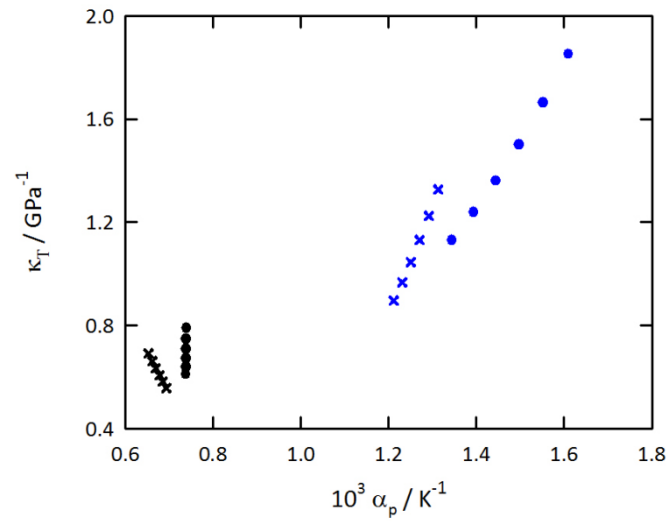


Figure 3.10. Comparaison des coefficients mécaniques des liquides ioniques avec des solvants organiques en fonction de la température, comprise entre 293.15 K et 343.15 K, à 0.1 MPa. $\times [C_8mim][NTf_2]$; $\bullet [C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$; \times Benzène⁽¹⁶⁸⁾; \bullet Hexafluorobenzène⁽¹⁶⁸⁾

3.3. Viscosité des liquides ioniques

L'effet de la fluorination des ions sur la viscosité des liquides ioniques est un point important de ce projet. Une viscosité importante représente souvent un handicap dans un procédé de captage de gaz où le liquide ionique doit circuler d'une unité d'absorption vers une unité de régénération. Les liquides ioniques choisis pour cette étude de la viscosité sont indiqués dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7. Liquides ioniques choisis pour l'étude de la viscosité.

Liquide ionique	Fournisseur
[C ₂ mim][eFAP]	Merck, (Allemagne)
[C ₆ mim][eFAP]	Merck, (Allemagne)
[C ₈ mim][NTf ₂]	QUILL Center, (Belfast)
[C ₈ mim][BETI]	QUILL Center, (Belfast)
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	QUILL Center, (Belfast)
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	SEESIB (Clermont-Ferrand)
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	SEESIB (Clermont-Ferrand)
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	Solvionic, (France)

3.3.1. Viscosités expérimentales en fonction de la température, à pression atmosphérique

La viscosité de huit liquides ioniques en fonction de température est indiquée dans le Tableau 3.8. La précision expérimentale est estimée à mieux que 0.3 %.

Tableau 3.8. Valeurs expérimentales de viscosité dynamique (η) en fonction de la température à pression atmosphérique.

T / K	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15
Liquide ionique	η / mPa·s								
[C ₂ mim][eFAP]	74.71	48.34	33.36	24.38	18.10	14.01	11.18	9.041	7.447
[C ₆ mim][eFAP]	118.8	70.75	45.57	31.64	22.15	16.38	12.49	9.754	7.878
[C ₈ mim][NTf ₂]	121.7	73.61	47.39	32.67	23.38	17.26	13.35	10.41	-
[C ₈ mim][BETI]	240.0	134.50	80.69	51.62	34.73	24.50	18.16	13.71	10.73
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	153.9	91.84	58.49	39.41	27.78	20.28	15.50	11.99	-
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	1813	823.9	413.1	223.3	137.7	86.92	56.23	39.88	-
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	-	1184*	816.5	408.2	225.7	133.4	85.40	-	-
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	-	393.9	213.6	123.6	77.28	50.99	35.80	25.57	-

* : mesuré à 308.15 K

Pour corrélérer les données expérimentales avec la température nous avons choisi l'équation empirique de Vogel-Fülcher-Tammann (VFT)⁽⁴⁸⁾ :

$$\eta = AT^{1/2} \exp\left(\frac{k}{T - T_0}\right) \quad (3.6)$$

où A, k et T₀ représentent des paramètres ajustables. Les valeurs ajustées pour chaque liquide ionique, ainsi que l'écart type, sont donnés dans le Tableau 3.9. Pour l'ensemble des liquides ioniques, l'écart type est inférieur à 3.8 mPa·s. Dans l'Annexe D, nous présentons le détail des déviations obtenues entre chaque valeur expérimentale et la valeur calculée par l'équation (3.6).

Le liquide ionique [C₂mim][eFAP] présente la plus faible viscosité et le [C₈H₄F₁₃mim][BETI] la plus élevée. Les valeurs de viscosité varient entre (77.71 – 1813) mPa·s à 293 K et entre (11.18 – 85.40) mPa·s à 353 K. La viscosité dépend fortement de la structure des liquides ioniques. Dans cette étude, la viscosité décroît selon l'ordre suivant : $\eta_{[C_8H_4F_{13}mim][BETI]} > \eta_{[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]} > \eta_{[C_8mim][C_4F_9SO_3]} > \eta_{[C_8mim][BETI]} > \eta_{[C_{10}mim][NTf_2]} > \eta_{[C_8mim][NTf_2]} \cong \eta_{[C_6mim][eFAP]} > \eta_{[C_2mim][eFAP]}$.

Tableau 3.9. Paramètres de l'équation VFT obtenues pour corrélérer la viscosité dynamique de chaque liquide ionique dans le domaine des températures de 293 K à 373 K. s correspond à l'écart type des points à la corrélation VFT.

Liquide ionique	VFT			
	k / K	A / $10^3 \cdot \text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1/2}$	T_0 / K	s
[C ₂ mim][eFAP]	1738	5.40	152	0.2
[C ₆ mim][eFAP]	1042	3.28	157	0.3
[C ₈ mim][NTf ₂]	1005	4.03	159	0.2
[C ₈ mim][BETI]	1113	2.81	162	0.5
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	1080	3.43	156	0.1
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	1335	2.07	170	3.2
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	1306	2.24	182	3.8
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	1177	2.83	172	0.8

L'évolution de la viscosité en fonction de température dépend du liquide ionique comme le montre la Figure 3.11. Nous observons tout d'abord que pour les liquides ioniques relativement visqueux, la viscosité (η) diminue rapidement avec la température jusqu'à environ 330 K. A partir de 360 K, les viscosités de l'ensemble des liquides ioniques étudiés sont du même ordre de grandeur. Afin de mieux mettre en évidence les différences de viscosités entre les liquides ioniques aux températures élevées, nous représentons graphiquement (Figure 3.12) le logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température. Sur la base des pentes des courbes, nous distinguons le comportement particulier des trois liquides ioniques visqueux, [C₈H₄F₁₃mim][BETI], [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] et [C₈mim][C₄F₉SO₃], avec un effet plus important de la température sur la viscosité.

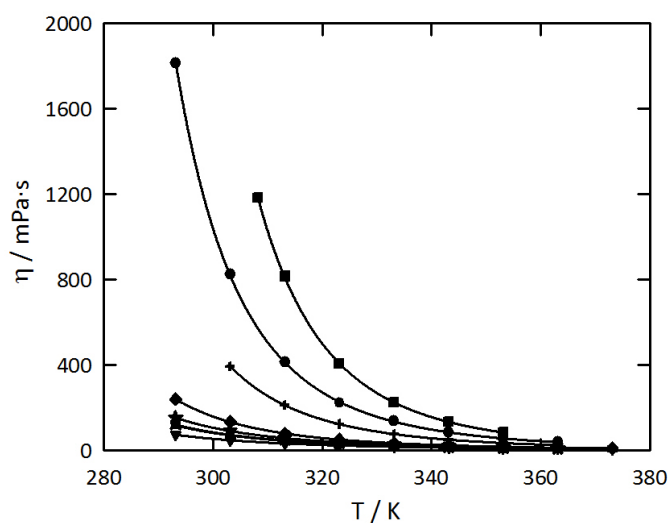


Figure 3.11. Viscosité dynamique expérimentale des liquides ioniques en fonction de la température à pression atmosphérique. ■ $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; ● $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; + $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$; ◆ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$; ★ $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ▲ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ▼ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$. Les lignes représentent la corrélation selon l'équation (3.6)

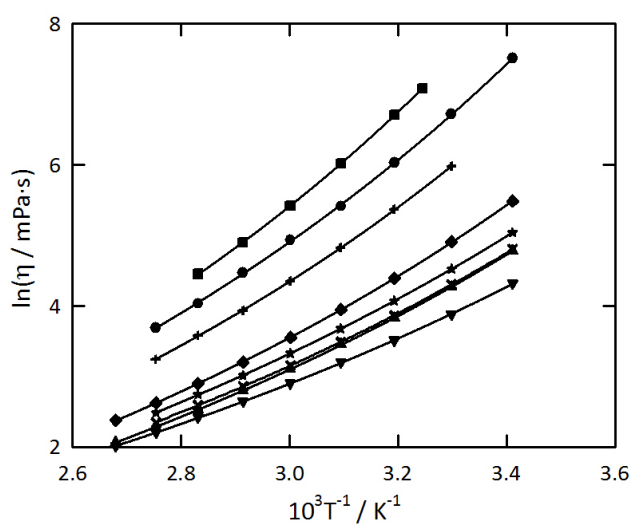


Figure 3.12. Logarithme des viscosités dynamiques expérimentales des liquides ioniques en fonction de l'inverse de la température, à pression atmosphérique. ■ $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; ● $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; + $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$; ◆ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$; ★ $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ▲ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ▼ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$. Les lignes représentent la corrélation selon l'équation (3.6)

Dans le cas des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la fluorination du cation augmente la viscosité d'un facteur 9.7 à 308.15 K et d'un facteur 4.2 à 353.15 K. Dans le cas des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, un phénomène similaire est observé avec une viscosité qui croît d'un facteur 11.5 à 308 K et 4.7 à 353 K. D'autre part, pour les liquides ioniques composés du cation non-fluoré ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$), l'augmentation des groupements fluorés sur l'anion (addition de groupements $-\text{CF}_2$ sur $[\text{NTf}_2]^-$ pour donner l'anion $[\text{BETI}]^-$), augmente également la viscosité mais d'un facteur moins important, soit un facteur 1.7 à 308 K. Pour les liquides ioniques composés d'un cation fluoré ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$), la même fluorination de l'anion augmente la viscosité d'un facteur d'environ 2. Ces facteurs diminuent respectivement à 1.4 et 1.5 à 353 K.

Pour mettre en évidence l'effet de fluorination des ions, nous avons tracé en Figure 3.13, les rapports de viscosité pour les paires de liquides ioniques ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ - $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$) et ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ - $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$), en fonction de la température. Nous observons que le rapport de viscosité des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (échelle de gauche en Figure 3.13) est plus grande que celle des $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ - $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (échelle de droite en Figure 3.13). Cet effet est plus marqué autour de la température ambiante. A haute température, la différence des rapports devient moins importante. Concernant les rapports des paires des liquides ioniques ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ - $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$) et ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ - $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$), non-présentées dans ce travail, des tendances comparables ont été observées.

La viscosité des liquides ioniques est significativement affectée par la longueur de la chaîne alkyle du cation. Concernant les liquides associés avec l'anion $[\text{eFAP}]^-$, la viscosité augmente d'environ 59 % à 293 K quand la longueur des chaînes alkyles latérales des cations passe de deux à six atomes de carbone ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{eFAP}]$, $n=2, 6$). Cette augmentation devient environ dix fois plus faible (5.8 %) à 373 K (Figure 3.14).

Une tendance similaire est aussi observée avec la viscosité des liquides ioniques composés de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $n=2, 4, 6, 8, 10$). La viscosité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation (Figure 3.14). Pour les liquides ioniques $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽¹⁶⁹⁾, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽¹⁴⁸⁾, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽¹⁷⁰⁾, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, à 293.15 K, les viscosités sont respectivement de 40.10 mPa·s, 62.64 mPa·s, 90.50 mPa·s, 121.7 mPa·s et 153.9 mPa·s.

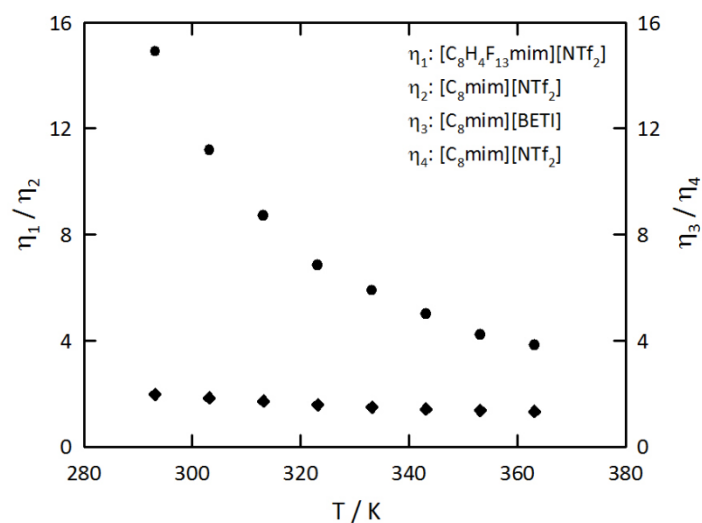


Figure 3.13. Rapports de viscosité dynamique pour les paires de liquides ioniques ● $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ - $[C_8mim][NTf_2]$ (échelle de gauche) et ◆ $[C_8mim][BETI]$ - $[C_8mim][NTf_2]$ (échelle de droite) en fonction de la température

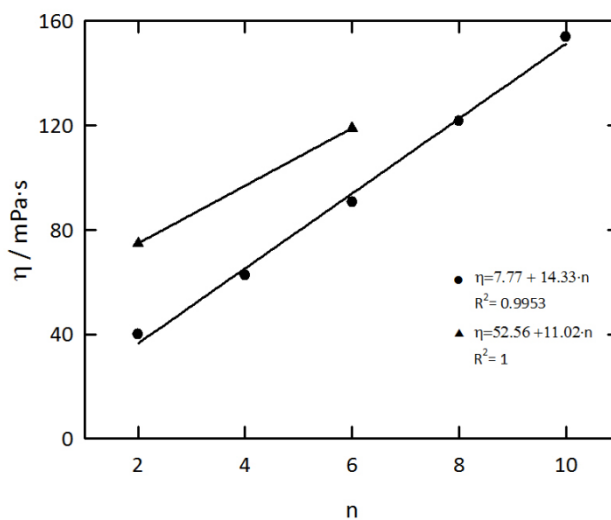


Figure 3.14. Viscosité dynamique des liquides ioniques en fonction de la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation à 293.15 K et à pression atmosphérique. ▲ $[C_nmim][eFAP]$; ● $[C_nmim][NTf_2]$

Pour les deux groupes de liquides ioniques avec l'anion $[eFAP]^-$ ou $[NTf_2]^-$, la viscosité augmente linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation $[C_nmim]^+$. Cette évolution est représentée dans la Figure 3.14. Pour les liquides ioniques composés de l'anion

[eFAP]⁻, l'augmentation de la viscosité avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle est plus faible que celle des liquides ioniques associés à l'anion [NTf₂]⁻.

La nature de l'anion a aussi une incidence sur la viscosité des liquides ioniques. La Figure 3.15 représente la viscosité à 303.15 K des liquides ioniques composés des cations non fluorés, associés aux différents anions.

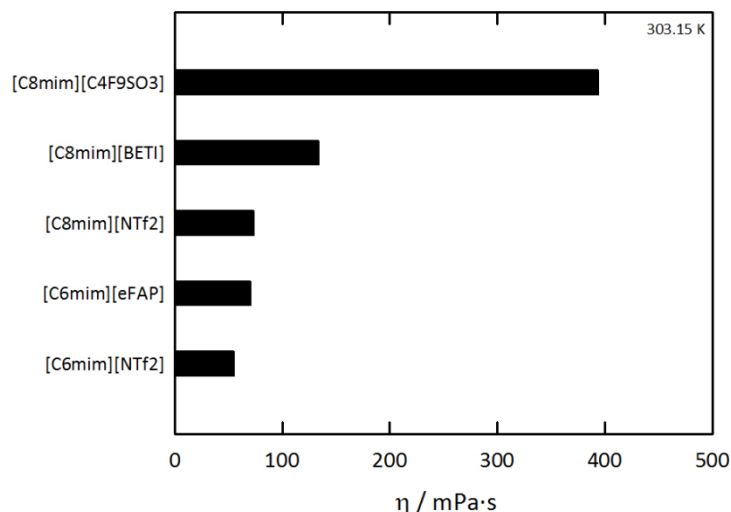


Figure 3.15. Viscosité dynamique des liquides ioniques en fonction de la nature de l'anion à 303.15 K et à pression atmosphérique

En comparant les liquides ioniques [C₆mim][NTf₂]⁽¹⁷⁰⁾ et [C₆mim][eFAP], nous observons que le changement de l'anion [NTf₂]⁻ par l'anion [eFAP]⁻ conduit à une augmentation de la viscosité d'un facteur de 1.3. Concernant les liquides ioniques constitués du cation [C₈mim]⁺, nous pouvons noter que c'est l'association à l'anion [NTf₂]⁻ qui donne la plus faible viscosité. Le changement de l'anion [NTf₂]⁻ par le [BETI]⁻ augmente la viscosité d'un facteur 1.8, et par le [C₄F₉SO₃]⁻, d'un facteur de 5.4.

L'évolution de la viscosité avec la structure des liquides ioniques est discutée dans la littérature par plusieurs auteurs.

Bonhôte *et al.*⁽¹⁰³⁾ considèrent la viscosité des liquides ioniques comme gouvernée globalement par les interactions Van der Waals et les liaisons hydrogènes; les interactions électrostatiques ne sont pas prises en compte dans leur discussion. Les auteurs notent, comme dans ce travail, une augmentation de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle du cation [C_nmim]⁺ ou la fluorination du cation [C₂H₂F₃mim]⁺.

Dans une étude sur la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation, pour les liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=2, 4, 6, 8$), Tokuda *et al.*⁽¹⁴⁸⁾ discutent de l'autodiffusion et de la viscosité des liquides ioniques sur la base du rapport des conductivités molaires. Ce rapport, qui compare la conductivité molaire obtenue par des mesures d'impédance à celle calculée par la diffusivité ionique, est utilisé pour quantifier l'association/dissociation des liquides ioniques. Ce rapport représente ainsi un indicateur du nombre d'ions disponibles pour une conduction ionique. Tokuda *et al.*⁽¹⁴⁸⁾ expliquent que les valeurs du rapport de conductivité molaire diminuent avec la longueur de la chaîne alkyle du cation, ce qui conduit à une diminution de la concentration molaire et donc une baisse des interactions électrostatiques anion-cation; parallèlement, les interactions van der Waals sont favorisées. La combinaison de ces deux facteurs opposés détermine le caractère ionique de chaque système. Les auteurs attribuent l'augmentation de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle du cation à l'augmentation des forces van der Waals.

Endres et Abedin⁽¹⁷¹⁾ attribuent également aux fortes forces de van der Waals entre les cations l'augmentation de viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle du cation due à l'énergie requise pour le mouvement moléculaire.

Canongia Lopes et Padua⁽¹⁷²⁾ donnent une interprétation différente pour la dépendance de la viscosité avec la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation. Les liquides ioniques sont considérés comme de simples sels fondus et généralement l'existence possible d'une organisation nanostructurale a été ignorée. Les auteurs ont mis en évidence une telle organisation par simulations moléculaires, en faisant apparaître des nano-domaines composés des zones non polaires constituées par des agrégats des chaînes alkyles, et des zones polaires constituées par les groupements chargés. La formation de ces nano-domaines est susceptible d'être à l'origine de la diminution de mobilité ionique qui conduit à l'augmentation de viscosité des liquides ioniques quand la chaîne alkyle contient plus que quatre atomes de carbone.

Afin d'expliquer la hausse significative de viscosité avec la fluorination du cation, nous utilisons dans ce travail les résultats obtenus par simulation moléculaire pour $[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[C_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽¹⁷³⁾. Les résultats sont présentés dans la section 3.4.2. Nous observons que la fluorination du cation favorise plus les interactions électrostatiques anion-cation et anion-anion que celles cation-cation. Au contraire, la même étude de simulation moléculaire montre une diminution des interactions van der Waals, notamment celles entre cation-cation. Le fait que les interactions électrostatiques soient plus favorables avec la fluorination du cation, conduit à une cohésion de la phase liquide plus importante (par rapport au liquide ionique

non-fluoré). Ceci entraîne une diminution de la mobilité ionique et finalement une augmentation de la viscosité. De plus, l'étude par simulation moléculaire⁽¹⁷³⁾ de la structure des liquides ioniques purs, [C₈mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], montre que la fluorination du cation peut probablement conduire à une organisation nano-structurale de la phase liquide (cas similaire que celui de travail de Canongia Lopes et Padua⁽¹⁷²⁾), constituée de micro-domaines composés de zones polaires et apolaires qui conduit à une diminution de la mobilité ionique et à une augmentation de la viscosité.

Un autre paramètre, pour comprendre l'effet de la température sur la viscosité de liquides ioniques, est le facteur 'Viscosity Index' (indice de viscosité), "VI" en abrégé. Il s'agit d'une échelle arbitraire indicatrice du changement de viscosité cinématique d'huiles lubrifiantes en fonction de la température. Le VI est défini par le protocole standard de mesure ASTM D 2270⁽¹⁷⁴⁾. Le calcul du VI prend en compte les viscosités cinématiques à 313.15 K et 373.15 K. Un VI faible signifie un changement relativement important de la viscosité avec la température, tandis qu'un VI élevé signifie un changement faible. Les valeurs calculées⁽¹⁷⁵⁾ du VI sont regroupées dans le Tableau 3.10, classées par ordre croissant.

Tableau 3.10. Viscosité cinématique (ν) calculée à 313.15 K et 373.15 K et 'Viscosity index' des liquides ioniques étudiés

Liquide ionique	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		'Viscosity index' (VI)
	313.15 K	373.15 K	
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	472.1	23.96	61
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	237.9	17.64	77
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	160.8	15.00	92
[C ₈ mim][BETI]	58.41	8.11	107
[C ₆ mim][eFAP]	29.70	5.36	114
[C ₂ mim][eFAP]	19.75	4.60	157
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	46.20	9.58	199
[C ₈ mim][NTf ₂]	36.18	8.16	211

Nous notons que le liquide ionique [C₈mim][NTf₂] présente le VI le plus élevé tandis que le [C₈H₄F₁₃mim][BETI] le plus faible. La viscosité des liquides ioniques fluorés sur le cation ([C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][BETI]) est la plus affectée par le changement de la température. Pour les liquides ioniques non-fluorés sur le cation, l'augmentation de la

longueur de la chaîne alkyle du cation, quel que soit la nature de l'anion associé ($[\text{NTf}_2]^-$ ou $[\text{eFAP}]^-$), diminue le VI, ce qui entraîne des forts changements de la viscosité avec la température. La nature de l'anion influence aussi, bien évidemment, ce facteur. En effet, l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ confère aux liquides ioniques hydrogénés sur le cation des VI plus élevés que les autres anions; par conséquent la viscosité de ces liquides ioniques est moins dépendante du changement de la température.

Dans notre étude, nous avons observé une augmentation systématique de la viscosité avec la fluorination des ions. La fluorination du cation, observée avec les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, conduit à une augmentation beaucoup plus importante de la viscosité, comparativement à l'addition de groupements fluorés ($-\text{CF}_2$) sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$. Les liquides ioniques, non-fluorés sur le cation, associés avec l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ possèdent les plus faibles viscosités et sont les moins sensibles aux variations de température. Finalement, notre étude montre que la nature de l'anion ($[\text{NTf}_2]^-$ et $[\text{eFAP}]^-$) modifie l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation 1-alkyl-3-methylimidazolium sur la viscosité.

3.3.2. Comparaison avec les données bibliographiques

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les données disponibles dans la littérature. Cette comparaison est effectuée sur des données obtenues en fonction de température et à pression atmosphérique. Elle est quantifiée par une expression de la déviation δ calculée entre nos valeurs de viscosités lissées (η^{cal}) à partir de l'équation VFT (Eq. 3.6) et celles de la littérature (η^{lit}).

Les déviations, δ , entre nos données lissées et les données de la littérature en fonction de la température sont représentées en Figures 3.16, 3.17 et 3.18 pour les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$. Les Figures illustrent la cohérence de nos résultats expérimentaux.

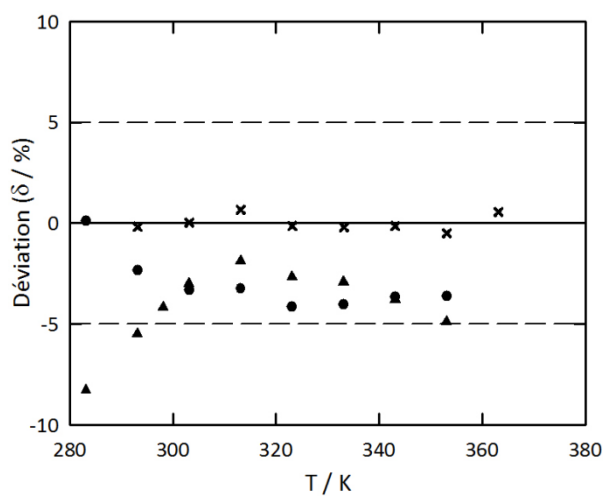


Figure 3.16. Comparaison de nos mesures avec les données de viscosité de la littérature pour le $[C_8mim][NTf_2]$, en fonction de la température à pression atmosphérique. \times ce travail ; \bullet Tokuda et al.⁽¹⁴⁸⁾ ; \blacktriangle Tokuda et al.⁽¹⁷⁰⁾. $\delta = (\eta^{lit} - \eta^{cal})/\eta^{cal}$

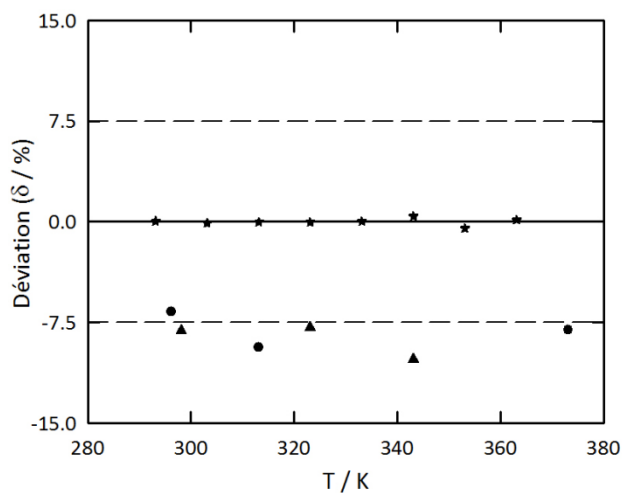


Figure 3.17. Comparaison de nos mesures de viscosité avec celles de la littérature pour le $[C_{10}mim][NTf_2]$, en fonction de la température à pression atmosphérique. \star ce travail ; \bullet Qu et al.⁽⁴³⁾ ; \blacktriangle Ahosseini et al.⁽¹⁷⁶⁾. $\delta = (\eta^{lit} - \eta^{cal})/\eta^{cal}$

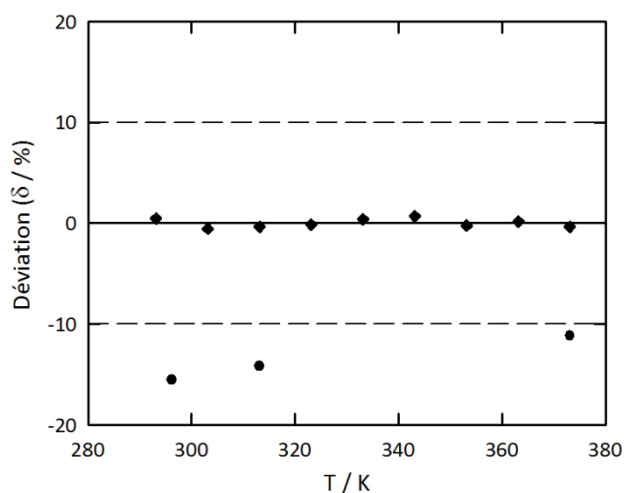


Figure 3.18. Comparaison de nos mesures de viscosité avec celles de la littérature pour le [C₈mim][BETI], en fonction de la température à pression atmosphérique. ◆ ce travail ; ● Qu *et al.*⁽⁴³⁾.

$$\delta = (\eta^{\text{lit}} - \eta^{\text{cal}}) / \eta^{\text{cal}}$$

Dans le Tableau 3.11 nous avons comparé les données de la littérature disponibles qu'à une seule température avec les viscosités des autres liquides ioniques étudiés.

Tableau 3.11. Données de viscosité dynamiques tirées de la littérature et de ce travail calculées à partir de l'équation VFT (Eq. 3.6) des liquides ioniques étudiés

Liquide ionique	$\eta^{\text{cal}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$			
	T / K	Ce travail	Lit.	Réf.
[C ₂ mim][eFAP]	-	-	-	-
[C ₆ mim][eFAP]	293.15	118.8	115.4	[153]
			119.0	[154]
[C ₈ mim][NTf ₂]	293.10	121.8	96.00	[177]
			90.37	[156]
			92.51	[157]
			93.00	[159]
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	293.10	154.4	124.0	[177]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	-	-	-	-
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	-	-	-	-
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	-	-	-	-

Les Figures 3.16 - 3.18 montrent une déviation systématique négative des données de la littérature pour les trois liquides ioniques : $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$. Concernant le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, les données de Tokuda *et al.*^(148,170) présentent une déviation moyenne d'environ -4 % pour des températures comprises entre 283.15 K et 353.15 K. Cependant, il faut noter que des valeurs rapportées par ces auteurs, pour un même liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, mais pour deux travaux différents, présentent des déviations entre elles d'environ 2 %. La quantité d'eau présente dans les échantillons des liquides ioniques utilisés semble à ne pas être la cause de cette déviation (respectivement de 0.001 % et de 0.04 % en masse). Par contre, la présence d'impuretés ou des problèmes d'étalonnage de la technique expérimentale (rhéométrie par cône et plaque) peuvent également justifier les déviations observées.

Pour le liquide ionique $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, les données communiquées par Qu *et al.*⁽⁴³⁾ présentent une déviation négative de 8 % en moyenne par rapport à nos valeur. Les auteurs ont déterminé la viscosité du $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ à l'aide d'un Minivis II micro-viscometer de Grabner InstrumentsTM avec une reproductibilité de 0.5 % à 1 mPa·s. La quantité non-indiquée d'eau présente dans l'échantillon peut justifier cette grande déviation. Pour le même liquide ionique ($[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$), une déviation similaire a été observée avec les données de Ahosseini *et al.*⁽¹⁷⁶⁾. La viscosité de ce liquide ionique a été mesurée par les auteurs, à l'aide d'un viscosimètre de Cambridge Viscosity, Inc. (modèle ViscoPro 2000 System 4-SPL-440, avec une incertitude sur la mesure de ± 3 %). La grande déviation observée peut être attribuée à l'incertitude de la mesure de la viscosité due au dispositif utilisé.

Concernant le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, les valeurs de viscosité de Qu *et al.*⁽⁴³⁾ présentent une déviation de -14 % en moyenne. La quantité non-indiquée d'eau présente dans l'échantillon peut justifier cette grande déviation

Concernant les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, nous avons comparé nos données expérimentales avec les seules données disponibles dans la littérature, obtenues respectivement à 293.15 K pour le premier liquide, et à 293.10 K et 298.15 K pour le second. Pour le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la valeur publiée par Alonso *et al.*⁽¹⁵⁶⁾ est 3.6 % plus faible que la nôtre, tandis que celle fournie par Andreatta *et al.*⁽¹⁵⁷⁾ est 1.3 % plus faible. Des faibles quantités des impuretés étaient présentes dans les échantillons utilisés par les deux auteurs (respectivement 0.021 % en masse d'eau et 0.0413 % en masse d'halogènes ; 0.0395 % en masse d'eau). Les deux auteurs ont déterminé la viscosité par la technique d'Ubbelohde (viscosimètre U-tube, incertitude de ± 0.5 %). Pour le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, la valeur

de Yao *et al.*⁽¹⁵⁴⁾, déterminée par un viscosimètre Anton Paar Stabinger (modèle SVM 3000, reproductibilité de 0.35 %), est d'environ 0.2 % plus élevée par rapport à la nôtre. L'échantillon de liquide ionique contenait moins de 500 ppm d'eau et moins de 100 ppm d'halogènes. De plus, pour le même liquide ionique, la valeur de la viscosité d'Ignatiev *et al.*⁽¹⁵³⁾ est 2.9 % plus faible, avec un échantillon contenant une quantité d'eau inférieure à 15 ppm. Finalement, la valeur de Fitchett *et al.*⁽¹⁷⁷⁾ pour la viscosité du [C₁₀mim][NTf₂] est beaucoup plus faibles par rapport la nôtre, mais aussi par rapport à celles de Qu *et al.*⁽⁴³⁾ et Ahosseini *et al.*⁽¹⁷⁶⁾.

Pour l'ensemble des données disponibles dans la littérature, nous pouvons observer que nos valeurs sont systématiquement plus élevées sauf dans le cas du [C₆mim][eFAP]. La déviation maximale a été obtenue pour le liquide ionique [C₈mim][BETI].

3.4. Solubilité et propriétés thermodynamiques de solvation des gaz dans les liquides ioniques

La solubilité de cinq gaz dans onze liquides ioniques a été déterminée expérimentalement, et par simulation moléculaire, pour deux gaz dans quatre liquides ioniques. Les systèmes {gaz – liquide ioniques} étudiés sont indiqués dans le Tableau 3.12.

Tableau 3.12. Systèmes {liquide ionique-gaz} étudiés par voie expérimentale et par simulation moléculaire

Liquide ionique	Gaz	
	Etude expérimentale	Etude par simulation
[C ₂ mim][eFAP]	CO ₂ / N ₂ O	
[C ₆ mim][eFAP]	CO ₂ / C ₂ H ₆ / N ₂ / N ₂ O	
[C ₈ mim][NTf ₂]	CO ₂ / C ₂ H ₆ / N ₂	CO ₂ / C ₂ H ₆
[C ₈ mim][BETI]	CO ₂ / C ₂ H ₆ / N ₂	CO ₂ / C ₂ H ₆
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	CO ₂ / C ₂ H ₆ / N ₂ / H ₂	CO ₂ / C ₂ H ₆
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	CO ₂ / C ₂ H ₆	CO ₂ / C ₂ H ₆
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	CO ₂	
[C ₃ mim][C ₁ SO ₃]	CO ₂	
[C ₃ mim][C ₂ SO ₃]	CO ₂	
[C ₃ mim][C ₄ SO ₃]	CO ₂	
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	CO ₂ / C ₂ H ₆	

L'étude de solubilité apportera des informations importantes sur les relations entre la structure des gaz et l'absorption par les liquides ioniques. Nos données expérimentales pour les liquides ioniques [C₃mim][C₁SO₃], [C₃mim][C₂SO₃], [C₃mim][C₄SO₃], [C₈mim][BETI], [C₈H₄F₁₃mim][BETI] et [C₈mim][C₄F₉SO₃], ainsi que nos données obtenues par simulation moléculaire pour les [C₈mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] sont originales.

Les caractéristiques et l'origine des gaz utilisés sont indiquées dans le Tableau 3.13. Les gaz ont été utilisés sans aucun traitement ou purification supplémentaire.

Tableau 3.13. Caractéristiques et origine des gaz utilisés

Gaz (nom / abréviation)		Pureté / mole %	Fournisseur
Dioxyde de carbone	CO ₂	99.9950	AGA / Linde Gaz
Protoxyde d'azote	N ₂ O	99.5000	Linde Groupe
Ethane	C ₂ H ₆	99.5000	AGA / Linde Gaz
Azote	N ₂	99.9800	SAGA
Hydrogène	H ₂	99.9997	AGA / Linde Gaz

Cette partie est organisée de la manière suivante :

- Présentation des résultats expérimentaux de solubilité des différents gaz par famille de liquides ioniques et présentation des propriétés thermodynamiques de solvation
- Comparaison de nos données expérimentales avec celles disponibles de la littérature
- Discussion de solubilité des gaz entre familles des liquides ioniques et l'interprétation des résultats expérimentaux par simulation moléculaire

3.4.1. Résultats expérimentaux de solubilité des gaz

Pour chaque système {liquide ionique-gaz} étudié, les données expérimentales ont été obtenues pour des températures entre 298 K et 343 K, et des pressions proches de la pression atmosphérique. Les valeurs expérimentales de solubilité de gaz sont exprimées en fraction molaire de solutés (x_2^{exp}). Les constantes de Henry (K_H), calculées à partir des données expérimentales de solubilités, ont été corrélées à l'aide de l'équation (2.15). A partir des valeurs expérimentales de K_H , la fraction molaire de gaz est recalculée pour une pression partielle de soluté gazeux égale à 1 bar (x_2). Dans l'annexe F.1, nous avons groupé les données expérimentales des fractions molaires de solutés (x_2^{exp}), les constantes de Henry (K_H), les fractions molaires de gaz (x_2) recalculées pour une pression partielle de soluté gazeux égale à 1 bar, et la déviation relative (δ) par rapport aux valeurs de K_H obtenues par la corrélation (Eq. 2.15).

Les valeurs des seconds coefficients du viriel de gaz purs, nécessaires pour le calcul du facteur de compressibilité et du coefficient de fugacité des solutés, ont été prises de la compilation par Dymond et Smith⁽¹³⁰⁾. Les masses atomiques relatives utilisées sont celles recommandées par l'IUPAC⁽¹⁷⁸⁾.

Les paramètres A_i pour la corrélation des constantes de Henry sont indiqués dans le Tableau 3.14. La précision de la corrélation (Eq. 2.15) est estimée par l'écart type, s . Cette analyse montre que l'écart type sur la constante de Henry K_H est, dans tous les cas, meilleur que 1 bar. Pour l'éthane, la précision est également meilleure que 1 bar, sauf dans le cas du $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ où elle est d'environ 2 bar. Concernant le protoxyde d'azote, l'azote, et l'hydrogène, l'écart type est respectivement meilleur que 1, 48 et 17 bars.

La précision sur la mesure des solubilités des gaz nous permet le calcul des propriétés thermodynamiques de solvation, telles que l'énergie de Gibbs $\Delta_{solv}G$, l'enthalpie $\Delta_{solv}H$ et l'entropie $\Delta_{solv}S$ de solvation, par les équations (2.16), (2.17) et (2.18). Ces données sont disponibles dans l'Annexe F.2.

Tableau 3.14. Paramètres A_i (Eq. 2.15) pour la corrélation des constantes de Henry en fonction de la température, dans la gamme comprise entre 298 K et 343 K. s correspond à l'écart type entre les constantes de Henry expérimentales et calculées.

Liquide ionique	Gaz	A_0	A_1	A_2	s
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	CO ₂	+8.461	-1.422×10^3	-3.301×10^4	0.2
[C ₂ mim][eFAP]	CO ₂	+10.34	-2.541×10^3	$+1.311 \times 10^5$	0.1
	N ₂ O	+13.63	-4.609×10^3	$+4.531 \times 10^5$	0.5
[C ₆ mim][eFAP]	CO ₂	+9.914	-2.456×10^3	$+1.363 \times 10^5$	0.1
	N ₂ O	+10.54	-2.822×10^3	$+1.777 \times 10^5$	0.2
	N ₂	+65.64	-3.612×10^4	$+5.500 \times 10^6$	16.2
	C ₂ H ₆	+14.83	-5.177×10^3	$+5.828 \times 10^5$	0.7
[C ₈ mim][NTf ₂]	CO ₂	+9.486	-2.117×10^3	$+9.126 \times 10^4$	0.3
	C ₂ H ₆	+18.02	-7.165×10^3	$+8.921 \times 10^5$	0.7
	N ₂	+57.35	-3.052×10^4	$+4.602 \times 10^6$	48.3
[C ₈ mim][BETI]	CO ₂	+8.166	-1.359×10^3	-2.538×10^4	0.3
	C ₂ H ₆	+11.78	-3.398×10^3	$+3.093 \times 10^5$	0.8
	N ₂	+78.76	-4.439×10^4	$+6.816 \times 10^6$	18.7
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	CO ₂	+7.317	-8.624×10^3	-1.048×10^4	0.6
	C ₂ H ₆	+16.36	-5.973×10^3	$+7.098 \times 10^5$	1.0
	N ₂	+10.52	-1.963×10^3	$+2.035 \times 10^5$	8.3
	H ₂	+23.99	-7.603×10^3	$+7.615 \times 10^4$	16.8
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	CO ₂	+10.18	-2.807×10^3	$+2.227 \times 10^5$	0.3
	C ₂ H ₆	+22.07	-1.003×10^4	$+1.400 \times 10^6$	1.8
[C ₃ mim][C ₁ SO ₃]	CO ₂	+10.09	-1.574×10^3	-3.802×10^4	0.9
[C ₃ mim][C ₂ SO ₃]	CO ₂	+10.42	-1.844×10^3	-2.010×10^3	0.9
[C ₃ mim][C ₄ SO ₃]	CO ₂	+8.853	-1.133×10^3	-8.210×10^4	0.4
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	CO ₂	+6.913	-5.088×10^2	-1.562×10^4	0.3
	C ₂ H ₆	+14.26	-4.896×10^3	$+5.384 \times 10^4$	1.2

La solubilité, exprimée en fraction molaire de dioxyde de carbone, de protoxyde d'azote, d'éthane et d'azote dans les liquides ioniques $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$ et $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, en fonction de la température, est présentée dans la Figure 3.19. Cette Figure représente la diminution de la solubilité avec la température pour tous les gaz étudiés.

Le protoxyde d'azote est le gaz le plus soluble devant le dioxyde de carbone. Dans le cas du $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, on retrouvera dans l'ordre des solubilités décroissantes, celle de l'éthane puis de l'azote.

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation, de deux à six atomes de carbone, n'augmente pas de la même façon la solubilité des deux gaz. Effectivement, la solubilité de dioxyde de carbone augmente que d'environ 9 % tandis que celle de protoxyde d'azote augmente d'environ 22 %, dans la gamme des températures étudiées.

Pour la solubilité du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote à 303 K, nous avons calculé des constantes de Henry $K_H = 29.5$ bar et $K_H = 28.7$ bar dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$, et dans le cas du $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, des constantes d'Henry $K_H = 27.0$ bar et $K_H = 23.6$ bar (Figure 3.20).

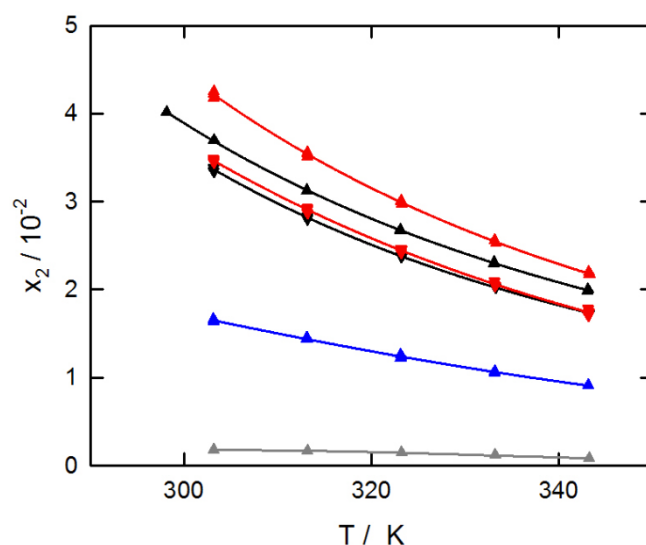


Figure 3.19. Solubilité des gaz, exprimée en fraction molaire x_2 , dans les liquides ioniques, en fonction de la température et pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. \blacktriangledown N_2O et \blacktriangledown CO_2 dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$; \blacktriangle N_2O ; \blacktriangle CO_2 ; \blacktriangle C_2H_6 et \blacktriangle N_2 dans le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

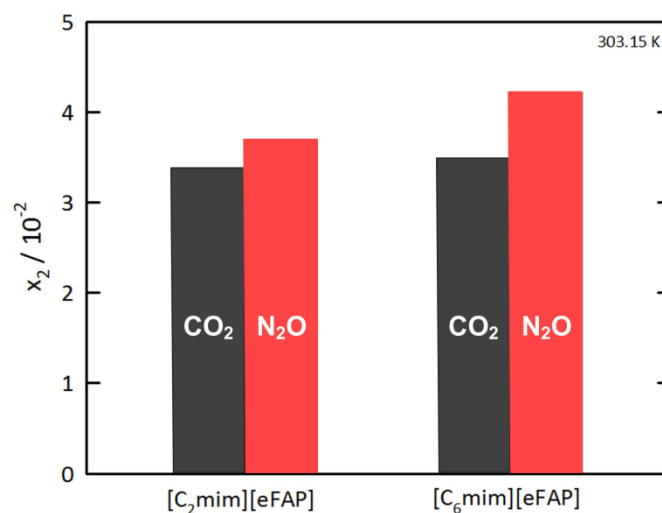


Figure 3.20. Fractions molaires des gaz N₂O et CO₂ dans les liquides ioniques [C₂mim][eFAP] et [C₆mim][eFAP], à 303.15 K et à pression partielle du soluté de 0.1 MPa

Les enthalpies et les entropies de solvation du dioxyde de carbone et de protoxyde d'azote dans le [C₂mim][eFAP] (Tableau 3.15) ne varient pas de façon significative. Concernant le [C₆mim][eFAP], les enthalpies et les entropies de solvation des deux gaz sont légèrement moins négatives que dans le [C₂mim][eFAP]. Ces grandeurs sont caractéristiques des interactions soluté-solvant (terme enthalpique) et de la structure du solvant autour du soluté (terme entropique). Nous observons que l'enthalpie de solvation dans le [C₆mim][eFAP] est plus faible que dans le [C₂mim][eFAP], ce qui indique que les interactions {[C₆mim][eFAP]-CO₂} sont moins favorables que les interactions {[C₂mim][eFAP]-CO₂}. La plus grande entropie de solvation pour le [C₆mim][eFAP] indique une structuration du liquide ionique autour du soluté plus favorable pour la solubilité. Une compétition entre les interactions soluté-solvant et la structuration du solvant autour du soluté est observée.

Tableau 3.15. Valeurs moyennes des enthalpies et entropies de solvation du CO₂ et du N₂O dans les liquides ioniques étudiés

Liquide ionique	$\Delta_{\text{solv}}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\Delta_{\text{solv}}S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	283 K – 343 K			
	CO ₂	N ₂ O	CO ₂	N ₂ O
[C ₂ mim][eFAP]	-14.1	-14.2	-74.5	-74.7
[C ₆ mim][eFAP]	-13.1	-13.9	-70.5	-72.2

Concernant l'absorption des deux autres gaz (C₂H₆ et N₂) par le [C₆mim][eFAP], nous avons observé que l'éthane et l'azote présentent des solubilités qui sont respectivement environ deux fois et vingt fois plus faibles que celle du dioxyde de carbone. Pour ces gaz nous avons respectivement obtenu, à 303 K, des constantes de Henry de $K_H = 60.3$ bar et $K_H = 560$ bar.

Nous avons aussi déterminé la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques [C₈mim][NTf₂] et [C₁₀mim][NTf₂] avec l'objectif d'évaluer l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation sur l'absorption de ce gaz. Dans la Figure 3.21 nous représentons la solubilité du gaz carbonique dans des liquides ioniques, basés sur le cation 1-Alkyl-3-methylimidazolium ([C_nmim]⁺), avec des chaînes alkyles de 2⁽⁹¹⁾, 4⁽⁹¹⁾, 6⁽⁹⁵⁾, 8 ou 10 atomes de carbone, et associés à l'anion [NTf₂]⁻. La Figure 3.21 représente la variation de la solubilité de dioxyde de carbone avec la température.

L'amélioration de la solubilité du dioxyde de carbone est plus importante dans les liquides ioniques avec des chaînes alkyles de deux à six atomes de carbone, comparée avec celle des chaînes de six à dix atomes de carbone. La solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques à six et huit atomes de carbone est quasiment identique dans la gamme des températures étudiées. Pour dix atomes de carbone, la solubilité du gaz est environ 6 % plus élevée à 303 K par rapport à celle obtenue pour six et huit atomes de carbone. A 343 K, la solubilité du soluté est similaire dans les trois liquides ioniques ([C₆mim][NTf₂], [C₈mim][NTf₂] et [C₁₀mim][NTf₂]), illustrée dans la Figure 3.21. Ceci nous indique que la solubilité du dioxyde de carbone n'augmente plus autant à partir de n=6 avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium.

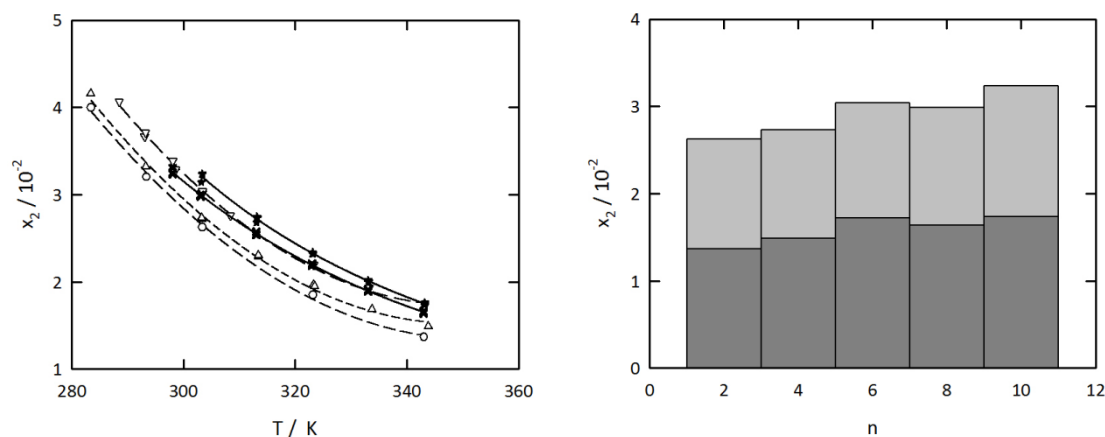


Figure 3.21. A gauche : solubilité du CO_2 , exprimée en fraction molaire, dans les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $n=2, 4, 6, 8, 10$, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. \circ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽⁹¹⁾; \triangle $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽⁹¹⁾; ∇ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ⁽⁹⁵⁾; \times $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (ce travail); \star $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (ce travail). Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15). A droite : solubilité du CO_2 à 303 K (gris clair) et à 343 K (gris foncé) en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation

Selon la littérature, le comportement des gaz (CO_2 , N_2 , CH_4) dans des liquides ioniques basés sur le cation $[\text{C}_n\text{-mim}]^+$, peut-être modélisé par une version modifiée et simplifiée de la théorie de solutions régulières^(86,71,89). D'après ce modèle, valide aux faibles pressions et aux températures proches de l'ambiante, le paramètre de solubilité (δ), estimé par l'équation de Kapustinskii⁽⁹⁰⁾, est proportionnel au volume molaire des liquides ioniques. Le volume molaire est le seul paramètre nécessaire pour estimer précisément la solubilité, exprimée en constante de Henry, du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques. Camper *et al.*⁽⁸⁶⁾ ont montré dans leur travail que ce modèle prédit pour les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{-mim}]$ une solubilité de dioxyde de carbone croissante avec la l'augmentation du volume molaire. Une tendance similaire (augmentation de solubilité du CO_2 avec la longueur de la chaîne alkyle du cation ou du volume molaire) est observée avec une approche par un modèle de contribution de groupes⁽¹⁷⁹⁾ dans l'estimation du paramètre de solubilité (δ). La prédiction par une théorie de solutions régulières est alors controversée et pas confirmée par l'étude de nos résultats expérimentaux (Figure 3. 21), dans la mesure où elle aboutit à une augmentation régulière de la solubilité avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. Le même constat est fait avec l'étude expérimentale de Camper *et al.*⁽⁸⁶⁾ pour la solubilité du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; il y a surestimation de la solubilité prédite par le modèle.

Pour essayer d'éclaircir les raisons pour lesquelles la solubilité du dioxyde de carbone est quasiment constante pour des longues chaînes ($n > 6$) alkyles sur le cation, nous avons calculé les enthalpies et les entropies de solvation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques ($[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $n=2, 4, 6, 8, 10$). Les valeurs moyennes obtenues dans la gamme de température de 283 K à 343 K sont groupées dans le Tableau 3.16.

Tableau 3.16. Valeurs moyennes des enthalpies et entropies de solvation du CO_2 dans les liquides ioniques $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, avec $n=2, 4, 6, 8, 10$

Liquide ionique	$\Delta_{\text{solv}}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	283 K – 343 K	
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(91)}$	-14.5	-78.2
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(91)}$	-13.6	-74.8
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]^{(95)}$	-12.9	-71.8
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	-12.8	-70.9
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	-13.2	-71.7

Nous observons que les enthalpies de solvation ne varient pas de façon significative avec la longueur de la chaîne alkyle du cation à partir de six atomes de carbone sur la chaîne alkyle. Les valeurs de $-12.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de $-12.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $-13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ peuvent être considérées comme constantes dans la limite de l'erreur expérimentale (environ 9 %). Nous pouvons supposer que l'augmentation légère de solubilité du dioxyde de carbone dans ces liquides ioniques peut être expliquée par la compétition entre les interactions soluté-solvant (terme enthalpique) et la structuration de solvant autour le soluté (terme entropique). Cependant les variations observées sont trop faibles pour conclure. Par exemple, les valeurs négatives pour l'entropie de solution peuvent être attribuées aux interactions spécifiques entre le soluté et la partie chargée du liquide ionique (les atomes d'oxygène de l'anion et le cycle d'imidazolium), comme ça a été prouvé par simulation moléculaire⁽¹⁸⁰⁾, ces interactions sont quasiment de même importance à partir de $n = 6$.

La solubilité du dioxyde de carbone a été déterminée dans les liquides ioniques $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ tandis que celle de l'éthane a été uniquement déterminée dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ (Figure 3.22).

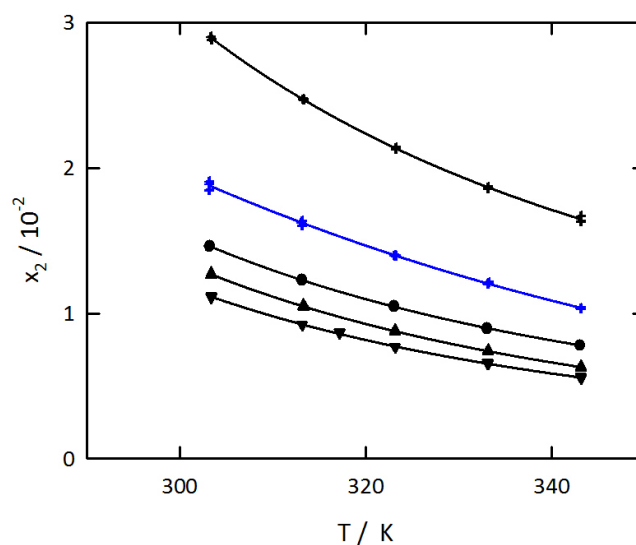


Figure 3.22. Solubilité des gaz, exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, en fonction de la température et à pression partielle du soluté de 0.1 MPa. Noir: CO₂ dans \blackcross [C₈mim][C₄F₉SO₃]; \bullet [C₃mim][C₄SO₃]; \blacktriangle [C₃mim][C₂SO₃] et \blacktriangledown [C₃mim][C₁SO₃]. Bleu: C₂H₆ dans \blackcross [C₈mim][C₄F₉SO₃]. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

La Figure 3.22 représente la variation de la solubilité des gaz avec la température. Il est observé que la solubilité du dioxyde de carbone augmente avec la longueur de la chaîne alkyle de l'anion alkylsulfonate ([C_nSO₃]⁻, n=1, 2, 4). Nous remarquons que la fraction molaire de dioxyde de carbone dans le [C₃mim][C₄SO₃] est supérieure d'environ 30 %, comparée avec celle dans le [C₃mim][C₁SO₃]. A 303 K, la constante de Henry du dioxyde de carbone diminue avec la taille de l'anion. Des valeurs de K_H de 89.5 bar, 78.5 bar et de 68.2 bar ont été trouvées dans les [C₃mim][C₁SO₃], [C₃mim][C₂SO₃] et [C₃mim][C₄SO₃].

Notre étude montre que la longueur de la chaîne alkyle de l'anion [C_nSO₃]⁻ joue un rôle clef sur l'absorption du gaz carbonique (amélioration d'environ 15 % quand n passe de 2 à 4). Il a été observé dans la littérature⁽⁹¹⁾ que pour les liquides ioniques [C_nmim][NTf₂], la solubilité du dioxyde de carbone augmente environ 6 % quand la longueur de la chaîne alkyle du cation passe de deux atomes de carbone à quatre atomes. Il apparaît que pour ces deux familles des liquides ioniques, l'anion exerce un effet plus important que le cation, sur la solubilité du dioxyde de carbone. La plus forte influence de l'anion sur la solubilité du dioxyde de carbone a été déjà observée dans la littérature par Kanabuko *et al.*⁽¹⁸¹⁾ par une étude de diffraction de rayon X pour le système {[C₄mim][PF₆]-CO₂}.

Une amélioration spectaculaire de l'absorption du dioxyde de carbone a été observée avec la fluorination de l'anion butylsulfonate. En effet, la solubilité du gaz dans le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ est 85 % plus élevée en comparaison avec celle dans le $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$, dans la gamme de températures étudiées. Les constantes de Henry de $K_H = 34.5$ bar et $K_H = 68.2$ bar ont été calculées, à 303 K. Ce résultat montre l'intérêt de combiner des propriétés uniques des liquides ioniques avec l'affinité connue⁽¹⁸²⁾ du dioxyde de carbone pour les chaînes fluorées.

Les enthalpies et les entropies de solvation de dioxyde de carbone dans les quatre liquides ioniques sont groupées dans le Tableau 3.17.

Tableau 3.17. Valeurs moyennes des enthalpies et entropies de solvation du CO_2 dans les liquides ioniques associés aux anions alkylsulfonates

Liquide ionique	$\Delta_{\text{sol}}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	303 K – 343 K	
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$	-15.0	-86.9
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_3]$	-15.2	-86.4
$[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$	-13.6	-80.1
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	-12.3	-70.2

Pour les liquides ioniques $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_2\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$ les enthalpies et les entropies de solvation augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle de l'anion. Ceci indique que les interactions soluté-solvant sont de moins en moins importantes et que le solvant est mieux structuré autour de soluté. La fluorination de l'anion butylsulfonate conduit à des valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de solvation plus grandes comparées avec celles pour le $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$.

La solubilité d'éthane dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ est plus faible par rapport à celle du dioxyde de carbone. Le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ est capable de dissoudre environ 1.5 fois plus de dioxyde de carbone que d'éthane. Les enthalpies et les entropies de solvation de dioxyde de carbone et de l'éthane dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ sont présentées dans la Figure 3.23.

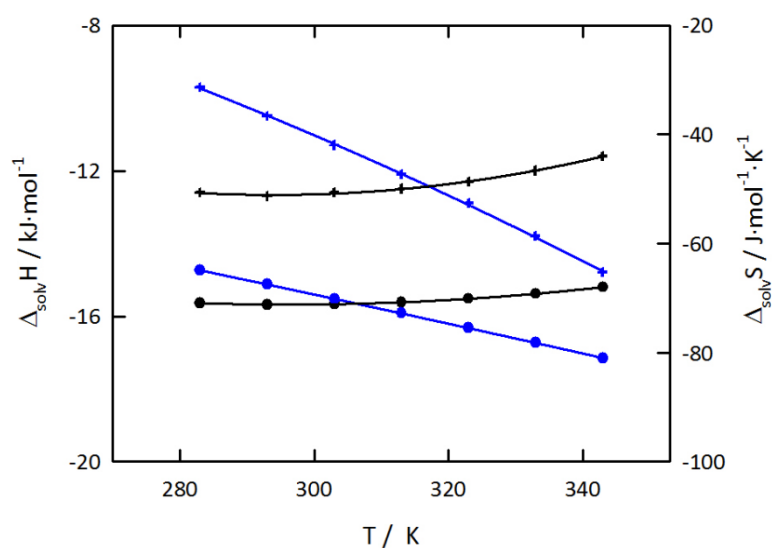


Figure 3.23. Enthalpies et entropies de solvation de gaz dans le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ en fonction de la température. Enthalpie de solution (axe de gauche) du CO_2 et de C_2H_6 ; entropie de solution (axe de droite) du CO_2 et de C_2H_6

Nous avons étudié l'effet de fluorination du cation et/ou l'addition des groupements fluoroalkyles ($-\text{CF}_2$) dans l'anion $[\text{NTf}_2]^-$, sur la solubilité de gaz. Les quatre liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ possèdent des chaînes alkyles de même longueur (huit atomes de carbone) sur le cation.

Les Figures 3.24-3.28 illustrent la solubilité du dioxyde de carbone, de l'éthane, de l'azote et de l'hydrogène dans les liquides ioniques en fonction de la température. Ces Figures montrent une diminution de la solubilité des gaz avec la température. Le dioxyde de carbone est le gaz le plus soluble dans tous les liquides ioniques devant l'éthane. Ces deux gaz présentent une solubilité de l'ordre de 10^{-2} en fraction molaire. C'est un à deux ordres de grandeur supérieure à la solubilité de l'azote, et deux ordres de grandeur supérieurs à celle de l'hydrogène (Figure 3.28, cas de solubilité de gaz dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$).

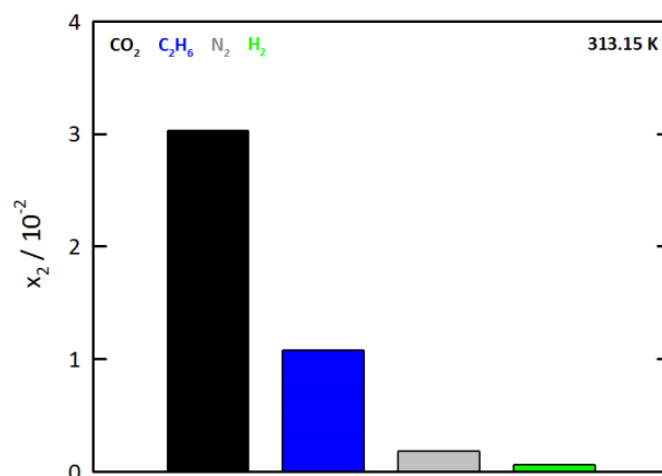


Figure 3.24. Solubilité de gaz exprimée en fraction molaire dans le liquide ionique [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], à 313.15 K pour une pression partielle de solutés de 0.1 MPa.

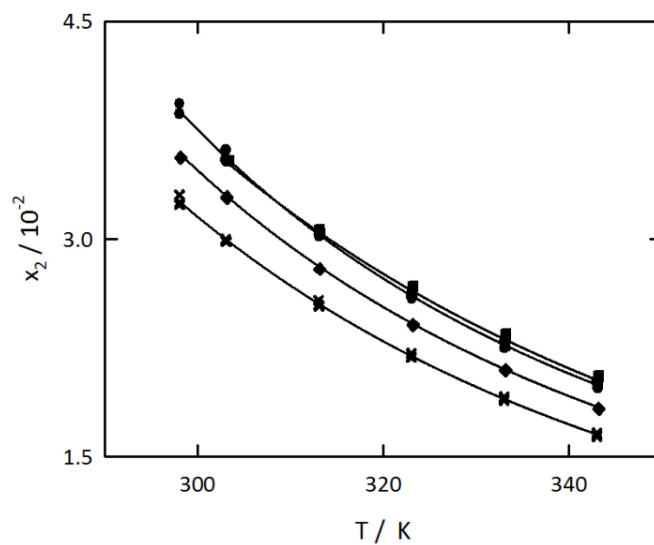


Figure 3.25. Solubilité du CO₂ exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. ■[C₈H₄F₁₃mim][BETI]; ●[C₈H₄F₁₃mim][NTf₂]; ◆[C₈mim][BETI]; ×[C₈mim][NTf₂]. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

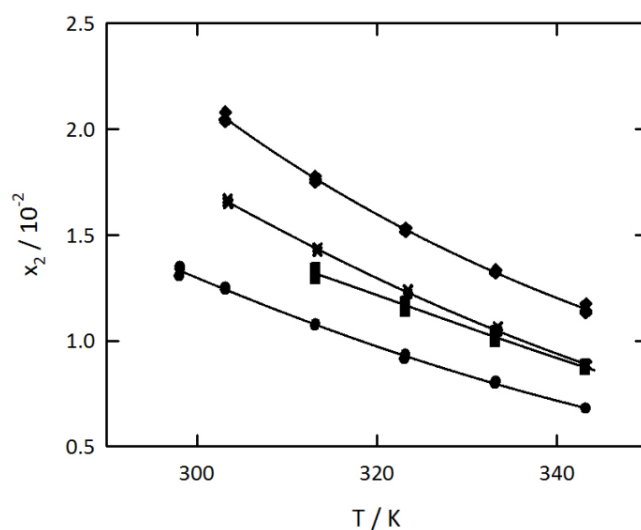


Figure 3.26. Solubilité de C_2H_6 exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. \blacklozenge $[C_8mim][BETI]$; \times $[C_8mim][NTf_2]$; \blacksquare $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$; \bullet $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

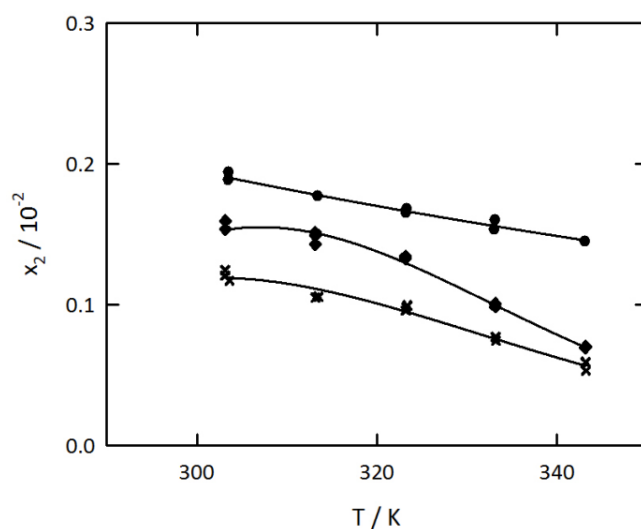


Figure 3.27. Solubilité de N_2 exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. \bullet $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$; \blacklozenge $[C_8mim][BETI]$; \times $[C_8mim][NTf_2]$. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

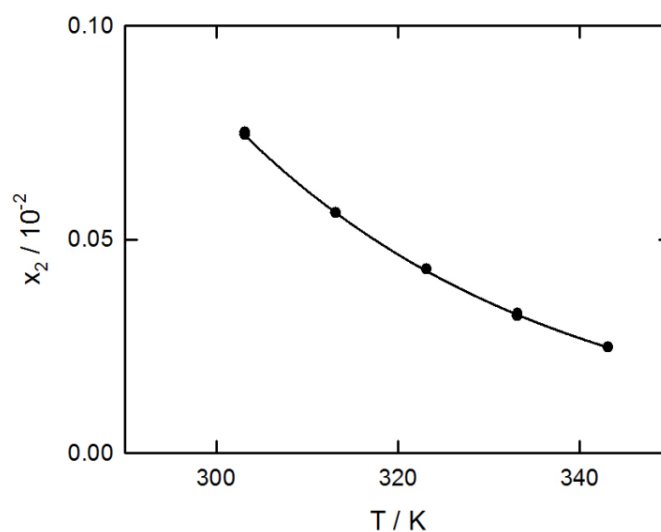


Figure 3.28. Solubilité de H_2 exprimée en fraction molaire dans le liquide ionique $\bullet [C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. La ligne correspond à la corrélation par l'équation (2.15)

Nous observons, dans la gamme de températures étudiées, que la fluoration partielle du cation augmente la solubilité du dioxyde de carbone dans les $[C_8mim][NTf_2]$ et $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ d'environ 20 %. Les constantes de Henry K_H calculées sont respectivement de 33.3 bar et 27.9 bar à 303 K (Figure 3.25).

L'ajout des groupements fluoroalkyles ($-CF_2$) sur l'anion $[NTf_2]^-$ améliore la solubilité du dioxyde de carbone de l'ordre de 10 %, pour les liquides ioniques hydrogénés sur le cation ($[C_8mim][NTf_2]$ et $[C_8mim][BETI]$). Ceci conduit à une diminution de la constante de Henry K_H du dioxyde de carbone de 33.3 bar à 30.2 bar, à 303 K.

Contrairement, la même modification de l'anion $[NTf_2]^-$ n'a quasiment aucun effet sur la solubilité du soluté, dans les cas des liquides ioniques associés avec le cation fluoré ($[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ et $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$). En effet, la constante de Henry K_H n'augmente que légèrement de 27.9 bar à 28.3 bar, à 303 K.

Il apparaît que la fluorination du cation a un effet plus important sur la solubilité du dioxyde de carbone, que l'ajout de groupements fluoroalkyles ($-CF_2$) sur l'anion $[NTf_2]^-$. Ces résultats sont opposés aux résultats que nous avons obtenus pour la famille des liquides ioniques associés aux anions alkylsulfonates, où l'anion est le facteur le plus important pour la solubilité du dioxyde de carbone. Cependant, nous pouvons constater que la solubilité du

dioxyde de carbone dans les liquides ioniques peut-être aussi améliorée significativement par la modification du cation.

Pour essayer d'éclaircir les raisons pour lesquelles la solubilité de dioxyde de carbone ne change pas dans le cas des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, nous avons calculé les enthalpies et les entropies de solvation du dioxyde de carbone. Les valeurs moyennes obtenues dans la gamme de température étudiée (de 283 K à 343 K) sont groupées dans le Tableau 3.18.

Tableau 3.18. Valeurs moyennes des enthalpies et entropies de solvation du CO_2 dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$

Liquide ionique	$\Delta_{\text{solv}}H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	283 K – 343 K	
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	-12.6	-69.3
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$	-11.5	-65.5

Lors de la comparaison du $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ avec le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ l'effet de remplacement de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ par le $[\text{BETI}]^-$ sur la solubilité de gaz carbonique n'affecte pas significativement les propriétés de solvation.

La solubilité de l'éthane (Figure 3.26) est plus élevée dans les liquides hydrogénés sur le cation ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$) par rapport à leurs homologues fluorés ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$). L'ajout des groupements fluoroalkyles ($-\text{CF}_2$) sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ augmente la solubilité d'éthane de l'ordre de 24%, pour les liquides ioniques hydrogénés sur le cation ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$). En effet, la constante de Henry passe de $K_H = 59.9$ bar à $K_H = 48.4$ bar, à 303 K. La même tendance (amélioration de 22%) est observée avec l'ajout des groupements fluoroalkyles ($-\text{CF}_2$) sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ dans les cas des liquides ioniques fluorés sur le cation, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, où la constante de Henry passe de $K_H = 92.4$ bar à $K_H = 75.4$ bar, à 313 K. Contrairement, la fluorination du cation conduit à une diminution sur la solubilité d'éthane dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, d'environ 25%. Pour les liquides ioniques associés à l'anion $[\text{BETI}]^-$, la fluorination du cation diminue également 25% la solubilité d'éthane dans les $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$. La tendance vérifiée ici pour la diminution de la solubilité de l'éthane avec la fluorination du cation des liquides ioniques est similaire à la tendance générale trouvée dans la littérature, où la fluorination des liquides

organiques ou des polymères conduit à une diminution sur la solubilité des hydrocarbures⁽¹⁸³⁻¹⁸⁵⁾.

Nous avons aussi déterminé la solubilité de l'azote dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ en fonction de la température (Figure 3.27). Nous pouvons observer que la fluorination du cation augmente la solubilité de l'azote d'environ 58%, puisque la constante de Henry diminue de $K_H = 828$ bar à $K_H = 525$ bar, à 303 K. Un comportement comparable est observé avec l'ajout des groupements fluoroalkyles ($-\text{CF}_2$) sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ à 303 K, la solubilité de l'azote dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ est environ 33% plus élevée par rapport celle dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Finalement, nous observons que l'hydrogène est le gaz le moins soluble dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. La constante de Henry à 303 K est de $K_H = 1339$ bar (Figure 3.28).

Afin d'estimer la qualité et l'exactitude de nos résultats expérimentaux, il est nécessaire de les comparer aux données disponibles dans la littérature. Cette comparaison est effectuée par l'étude des déviations relatives (δ) calculées entre nos valeurs de constantes de Henry obtenues ($K_H^{\text{cal}} / \text{bar}$) à partir de l'équation (2.15) et celles de la littérature ($K_H^{\text{lit}} / \text{bar}$).

Au cours de ce travail, nous avons étudié des systèmes {liquide-gaz} originaux. Pour les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ et le $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_n\text{SO}_3]$, $n=1, 2, 4$, il n'existe pas de données expérimentales de solubilité dans la littérature. Ainsi, dans les Figures 3.29 - 3.31, nous représentons graphiquement les déviations (δ) observées en fonction de la température pour les systèmes $\{\text{CO}_2-([\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2], [\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}] \text{ et } [\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2])\}$.

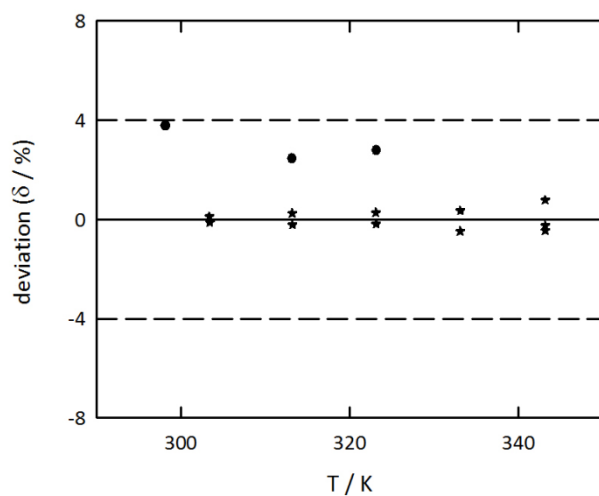


Figure 3.29. Comparaison de nos mesures avec la littérature de solubilité du dioxyde de carbone dans le $[C_{10}mim][NTf_2]$ en fonction de la température. ●Camper *et al.*⁽⁸⁶⁾; ★ce travail. $\delta = (K_H^{lit} - K_H^{cal})/K_H^{cal}$

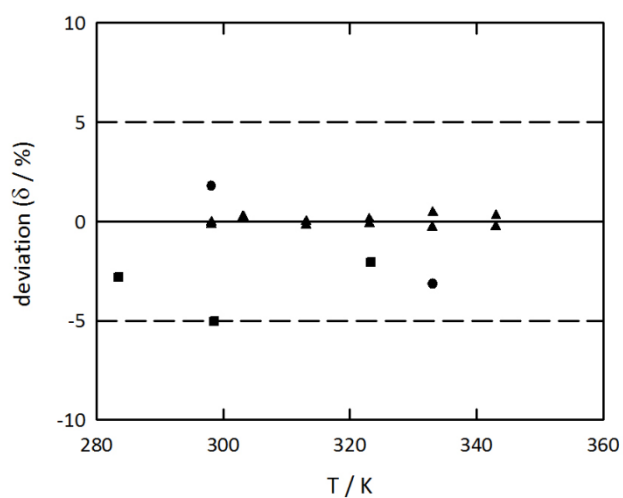


Figure 3.30. Comparaison de nos mesures de solubilité du dioxyde de carbone dans le $[C_6mim][eFAP]$ en fonction de la température avec des données de la littérature. ■Zhang *et al.*⁽⁹⁸⁾; ●Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾; ▲ce travail. $\delta = (K_H^{lit} - K_H^{cal})/K_H^{cal}$

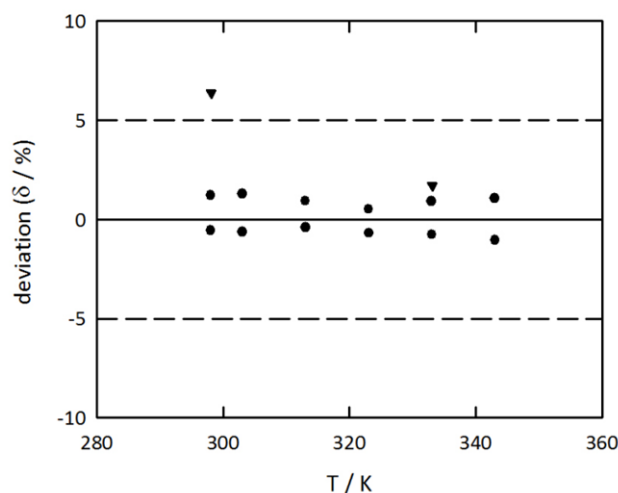


Figure 3.31. Comparaison de nos mesures de solubilité du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, en fonction de la température avec des données de la littérature. ▼ Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾; ● ce travail. $\delta = (K_H^{\text{lit}} - K_H^{\text{cal}})/K_H^{\text{cal}}$

Pour le $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, les données de solubilité de Camper *et al.*⁽⁸⁶⁾ sont supérieures à nos valeurs d'environ 4 %, dans la gamme des températures étudiées. Camper *et al.*⁽⁸⁶⁾ ont déterminé la solubilité du dioxyde de carbone dans ce liquide à l'aide d'une technique pVT⁽⁸⁹⁾ avec une précision de ± 2 %. La pureté de l'échantillon du liquide ionique utilisé, synthétisé dans leur travail, n'a pas été communiquée.

Pour la solubilité de dioxyde de carbone dans le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, les valeurs de Zhang *et al.*⁽⁹⁸⁾ sont entre 2 % et 5 % inférieures par rapport celles de notre travail. Pour le même liquide ionique, Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾ ont publiées des constantes de Henry qui sont éloignées respectivement de +1.7 % et de -3.2 % à 298 K et 333 K. Les deux groupes de recherche ont utilisé une technique gravimétrique pour la détermination des constantes de Henry, à l'aide d'une microbalance IGA 003, avec une précision sur la constante de Henry qui est respectivement inférieure à 5 % et 1 %. La pureté des échantillons des liquides ioniques utilisés par les auteurs est similaire à la pureté de l'échantillon utilisé dans ce travail. Finalement, pour le liquide ionique $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la valeur de Muldoon *et al.*⁽⁷⁷⁾, à 298.15 K, est 6% plus élevée par rapport la nôtre, ce qui constitue la plus grande déviation observée. A 333.15 K cette déviation est de +1.6 %.

Concernant les autres liquides ioniques, le Tableau 3.19 regroupe les données disponibles dans la littérature à une seule température.

Tableau 3.19. Données de constante d'Henry du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques tirées de la littérature et calculées dans ce travail à partir de l'équation (2.15)

Liquide ionique	K_H / bar			
	T / K	Ce travail	Lit.	Réf.
[C ₆ mim][eFAP]	298.15	24.8	22.8	[83]
[C ₈ mim][NTf ₂]	298.15	30.6	30.0	[76]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	298.15	25.7	4.5	[76]

Nous remarquons que pour les liquides ioniques [C₆mim][eFAP] et [C₈mim][NTf₂] les données de Yokozeki *et al.*⁽⁸³⁾ et de Baltus *et al.*⁽⁷⁶⁾ sont respectivement environ 9 % et 2 % plus faibles que nos valeurs. Dans les deux cas, la précision sur la mesure de solubilité est inférieure à 5 %. La pureté de l'échantillon du [C₆mim][eFAP] utilisé par Yokozeki *et al.*⁽⁸³⁾ est > 99% et celle pour le [C₈mim][NTf₂] n'est pas indiquée. Par contre dans le cas du [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂], la valeur de la constante de Henry de Baltus *et al.*⁽⁷⁶⁾ présente une déviation assez conséquente qui approche le -83 %. Cette énorme différence est difficilement explicable car l'auteur a communiqué, dans le même travail, une valeur pour le [C₈mim][NTf₂] assez proche de la nôtre. Cette différence peut être attribuée au dispositif expérimental utilisé (microbalance de cristal quartz) et à une viscosité élevée du liquide ionique étudié, ce qui conduirait à une sous-estimation de la constante de Henry.

Comme il a été expliqué dans la section précédente, les données de solubilité des différents gaz purs dans les liquides ioniques peuvent nous amener à une estimation de sélectivité pour l'absorption du dioxyde de carbone. Concernant les liquides ioniques [C₈mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] cette estimation peut être comparée avec des données disponibles dans la littérature.

Bara *et al.*⁽¹⁶⁰⁾ ont déterminé la sélectivité idéale, calculée comme le rapport des perméabilités idéales des gaz d'intérêt, pouvant être séparée en deux contributions : solubilité et diffusion. L'étude a porté sur la séparation du dioxyde de carbone de l'oxygène, l'azote et le méthane. Les auteurs ont déterminé cette sélectivité idéale à l'aide de membranes imprégnées des différents liquides ioniques, dont les [C₈mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂].

Tableau 3.20. Données de sélectivité pour l'absorption du CO₂, estimée par les rapports des fractions molaires des solubilités expérimentales des gaz purs dans les liquides ioniques, et celles tirées de la littérature (sélectivité idéale).

Liquide ionique	CO ₂ /N ₂			
	T / K	Ce travail	Lit.	Réf.
[C ₈ mim][NTf ₂]	298	27	27	[160]
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	296	20	16	[160]

Pour le [C₈mim][NTf₂], notre estimation de sélectivité pour la séparation calculée comme le rapport des constantes de Henry CO₂/N₂ est tout à fait en accord avec la valeur de Bara *et al.*⁽¹⁶⁰⁾, tandis que pour le [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] la valeur de la littérature est inférieure à la nôtre. Ceci indique que l'échantillon du liquide ionique étudié dans notre travail présente une capacité plus élevée pour la séparation CO₂/N₂. Cette différence peut être expliquée par la viscosité élevée du [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] car elle influence la contribution du phénomène de diffusion de gaz, impliquée dans le calcul de la sélectivité idéale. De toute façon, la tendance de nos valeurs est similaire à celle de la littérature.

A partir des Figures 3.29 - 3.31 et de l'analyse précédente des déviations des données des constantes de Henry (K_H / bar) nous pouvons estimer que nos résultats sont obtenus avec un écart type, s , inférieur à 1 bar et une exactitude d'environ ± 5 %. Cette exactitude met en valeur nos résultats expérimentaux, obtenus par la technique pVT, en utilisant un dispositif expérimental développé dans notre laboratoire (voir Section 2.5.2). Par ailleurs, les données obtenues par notre groupe de recherche à l'aide de la même technique expérimentale⁽⁹⁵⁾ et pour la solubilité du dioxyde de carbone dans le [C₆mim][NTf₂], sont recommandées par l'IUPAC⁽¹⁸⁶⁾ (Projet IUPAC 2002-005-1-100).

3.4.2. Discussion sur la solubilité des gaz entre familles de liquides ioniques et interprétation par simulation moléculaire

Après avoir présenté les résultats expérimentaux par famille de liquides ioniques, il semble intéressant de comparer les résultats entre les différentes familles. Cette comparaison a pour objectif d'évaluer l'effet de la structure des liquides ioniques sur la capacité et la sélectivité pour l'absorption de dioxyde de carbone.

La Figure 3.32 montre la solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$ en fonction de la température.

L'absorption du gaz carbonique est largement supérieure dans les liquides ioniques fluorés soit sur le cation ou sur l'anion. Le $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$ est le solvant (non-fluoré) le moins performant (Figure 3.32) pour l'absorption du dioxyde de carbone (constante de Henry de $K_H = 68.2$ bar à 303 K), et le liquide ionique $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$ (fluoré sur l'anion), le plus performant (constante de Henry de $K_H = 27.0$ bar à 303 K), devant les $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$.

Dans le cas des liquides ioniques fluorés sur le cation, le changement de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ par l'anion $[\text{BETI}]^-$ ne n'affecte pratiquement pas la solubilité du dioxyde de carbone. Les constantes de Henry à 303 K pour $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ sont respectivement : $K_H = 27.9$ bar et $K_H = 28.3$ bar. Pour les trois suivants (hydrogénés sur le cation), $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, nous avons obtenues respectivement les constantes de Henry à 303 K pour le dioxyde de carbone: $K_H = 30.2$ bar, $K_H = 33.3$ bar et $K_H = 34.5$ bar.

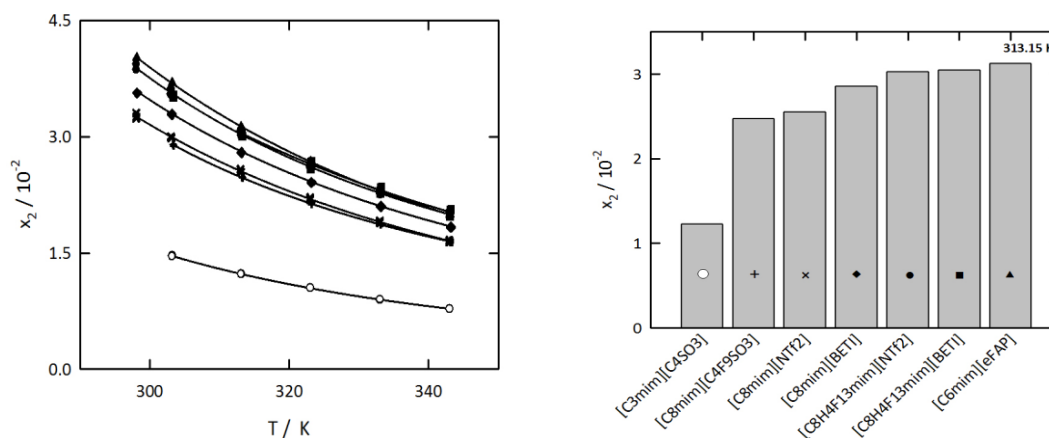


Figure 3.32. A gauche : solubilité du CO₂ exprimée en fraction molaire dans des liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. ▲ $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; ■ $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; ● $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ◆ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; + $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$; ○ $[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_4\text{SO}_3]$. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15). A droite : solubilité du CO₂ exprimée en fraction molaire dans des liquides ioniques, à 313.15 K et 0.1 MPa

Pour tous les liquides ioniques hydrogénés sur le cation et étudiés dans ce travail, la solubilité du dioxyde de carbone diminue, en fonction de la nature de l'anion, selon l'ordre suivant : $[eFAP]^- > [BETI]^- > [NTf_2]^- \cong [C_4F_9SO_3]^-$.

Nous pouvons remarquer que pour les liquides ioniques fluorés, la solubilité du dioxyde de carbone est légèrement plus influencée par la nature de l'anion que par la fluorination du cation. Nous remarquons aussi qu'à 343 K, la différence de fraction molaire dans les $[C_6mim][eFAP]$, $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ et $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ est quasiment nulle. Une observation similaire est faite pour les $[C_8mim][NTf_2]$ et $[C_8mim][C_4F_9SO_3]$.

La solubilité de l'éthane dans les liquides ioniques $[C_8mim][BETI]$, $[C_8mim][C_4F_9SO_3]$, $[C_6mim][eFAP]$, $[C_8mim][NTf_2]$, $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ et $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ est présentée dans la Figure 3.33. Nous observons que la solubilité d'éthane, dans la gamme des températures étudiées, est plus élevée dans les liquides ioniques hydrogénés sur le cation, que dans les liquides ioniques fluorés sur le cation.

Pour les liquides ioniques hydrogénés sur le cation, la solubilité d'éthane diminue avec la nature de l'anion selon l'ordre suivant : $[BETI]^- > [C_4F_9SO_3]^- > [eFAP]^- > [NTf_2]^-$. Pour les liquides ioniques fluorés sur le cation, la solubilité d'éthane est plus faible dans le $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ que dans le $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ ($[BETI]^- > [NTf_2]^-$).

La Figure 3.33 représente la solubilité de l'azote dans les liquides ioniques $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$, $[C_6mim][eFAP]$, $[C_8mim][BETI]$ et $[C_8mim][NTf_2]$. Nous observons que le $[C_8mim][NTf_2]$ est le liquide ionique qui présente la plus faible solubilité d'azote. Le changement de l'anion $[NTf_2]^-$ par l'anion $[BETI]^-$ (liquides ioniques $[C_8mim][NTf_2]$ et $[C_8mim][BETI]$) entraîne une diminution sur la constante de Henry à 303 K de $K_H = 828$ bar à $K_H = 639$ bar (-23 %). De plus, la fluorination du cation du $[C_8mim][NTf_2]$ ($[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$) diminue la constante de Henry d'azote à 303 K de $K_H = 828$ bar à $K_H = 525$ bar (-37 %). Par conséquent, nous constatons que la fluorination du cation a une incidence plus importante que l'ajout des groupements (-CF₂) sur l'anion $[NTf_2]^-$ sur la solubilité d'azote. La constante de Henry à 303 K pour le $[C_6mim][eFAP]$ est $K_H = 560$ bar. Pour les liquides ioniques hydrogénés sur le cation, la solubilité d'azote à 303 K diminue avec la nature de l'anion selon l'ordre suivant : $[eFAP]^- > [BETI]^- > [NTf_2]^-$.

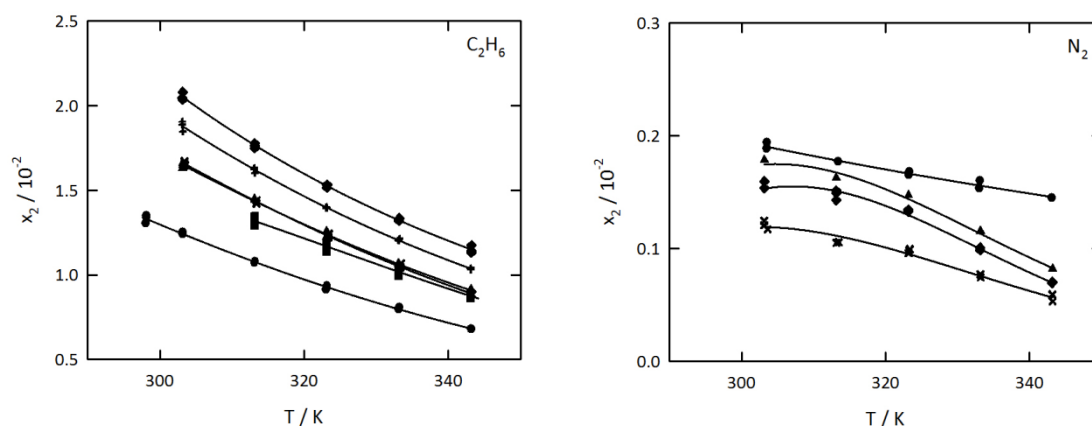


Figure 3.33. Solubilités de C₂H₆ (figure de gauche) et de N₂ (figure de droite) exprimées en fractions molaires dans les liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle en solutés de 0.1 MPa. ◆[C₈mim][BETI]; +[C₈mim][C₄F₉SO₃]; ▲[C₆mim][eFAP]; ×[C₈mim][NTf₂]; ■[C₈H₄F₁₃mim][BETI]; ●[C₈H₄F₁₃mim][NTf₂]. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15)

La Figure 3.34 résume la solubilité à 313.15 K, exprimée en fraction molaire, pour tous les gaz étudiés dans l'ensemble des liquides ioniques.

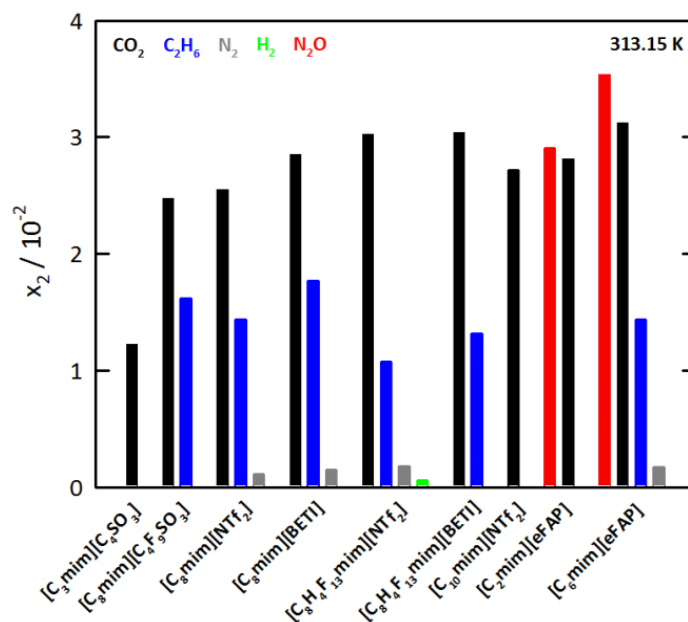


Figure 3.34. Solubilité des gaz exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, à 313.15 K pour une pression partielle en solutés de 0.1 MPa

Nous avons estimé la sélectivité pour l'absorption du dioxyde de carbone à partir de notre étude sur la solubilité des gaz purs dans les liquides ioniques.

Tableau 3.21. Sélectivité pour l'absorption du dioxyde de carbone, estimée par les rapports des constantes de Henry des gaz purs dans les liquides ioniques à 313.15 K.

Liquide ionique	CO ₂ /C ₂ H ₆	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂	CO ₂ /N ₂ O
[C ₂ mim][eFAP]				1.0
[C ₆ mim][eFAP]	2.2	18.7		0.9
[C ₈ mim][NTf ₂]	1.8	22.9		
[C ₈ mim][BETI]	1.6	18.9		
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	2.8	17.0	53.8	
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]	2.3			
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]	1.5			

Nous avons défini cette sélectivité par rapport à un gaz donné comme le rapport de constante de Henry de dioxyde de carbone par la constante de Henry de cet autre gaz. Ces rapports calculés à la température de 313.15 K sont groupés dans le Tableau 3.20.

Concernant la famille des liquides ioniques associés aux anions [NTf₂]⁻ et [BETI]⁻, nous remarquons que par rapport à ses homologues hydrogénés ([C₈mim]⁺), la fluorination du cation ([C₈H₄F₁₃mim]⁺) améliore la séparation CO₂/C₂H₆. En revanche, cette fluorination diminue la sélectivité CO₂/N₂. Nous observons aussi que dans le cas des liquides ioniques [C₈mim][NTf₂] et [C₈mim][BETI], l'ajout des groupements (-CF₂) sur l'anion [NTf₂]⁻ a pour conséquence une diminution de la sélectivité CO₂/C₂H₆ et CO₂/N₂.

Il apparait de manière générale que le changement de l'anion [NTf₂]⁻ par l'anion [BETI]⁻ diminue la sélectivité de l'absorption du dioxyde de carbone.

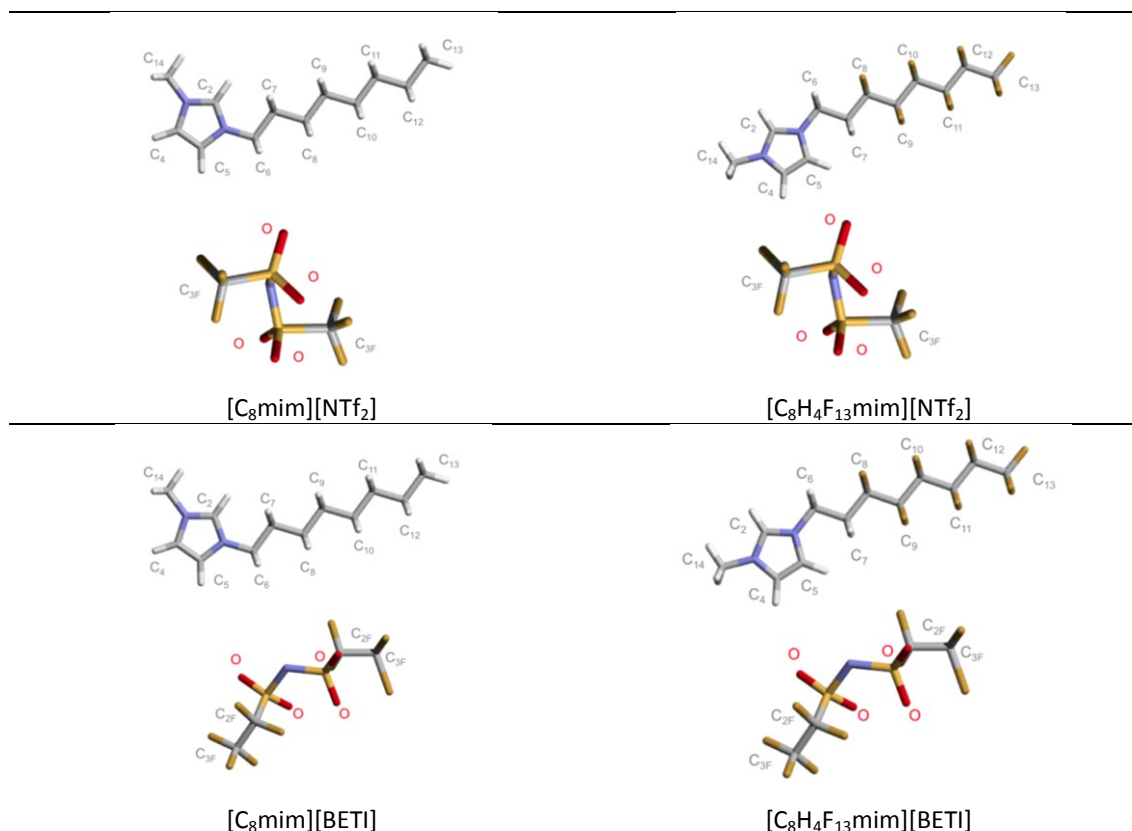
La sélectivité pour la séparation CO₂/C₂H₆ augmente dans l'ordre suivant: [C₈mim][NTf₂] < [C₆mim][eFAP] < [C₈H₄F₁₃mim][BETI] < [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂]. Un comportement opposé est observé pour la séparation CO₂/N₂. Le [C₈mim][C₄F₉SO₃] est le liquide ionique étudié le moins sélectif pour la séparation CO₂/C₂H₆.

Finalement, pour la sélectivité CO₂/N₂O, les liquides ioniques associés à l'anion [eFAP]⁻ ([C₂mim][eFAP] et [C₆mim][eFAP]) ne sont pas adaptés; ils dissolvent autant du dioxyde de carbone que de protoxyde d'azote. Ceci n'est intéressant que pour une séparation simultanée de dioxyde de carbone et de protoxyde d'azote.

Pour les liquides ioniques fluorés $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ (Tableau 3.22), nous avons utilisé la simulation moléculaire avec l'objectif d'expliquer les mécanismes moléculaires des solvations de dioxyde de carbone et d'éthane et d'identifier les sites préférentiels de solvation^(173,187). La méthodologie utilisée est présentée dans les publications citées et n'est pas l'objet de ce travail.

Nous avons calculé l'énergie libre de solvation du dioxyde de carbone à 373.15 K et 0.1 MPa. Ce calcul permet d'accéder à la constante de Henry pour chaque système {liquide ionique- CO_2 }. Nous avons respectivement calculé des constantes de Henry respectives: $K_H = 86.3 \pm 0.7$ bar, $K_H = 80.3 \pm 0.8$ bar, $K_H = 73.8 \pm 0.6$ bar et $K_H = 58.3 \pm 0.6$ bar. Ces constantes de Henry correspondent respectivement aux fractions molaires en CO_2 dissous : $x_{\text{CO}_2} = (1.20 \pm 0.1) \times 10^{-2}$, $x_{\text{CO}_2} = (1.24 \pm 0.1) \times 10^{-2}$, $x_{\text{CO}_2} = (1.40 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ et $x_{\text{CO}_2} = (1.72 \pm 0.2) \times 10^{-2}$. Ces dernières valeurs de fractions molaires de dioxyde de carbone obtenues par simulation moléculaires à 373 K, sont présentées dans la Figure 3.35, avec les résultats obtenus expérimentalement aux températures allant de 293 à 343K.

Tableau 3.22. Notation adoptée pour les atomes et abréviation des liquides ioniques étudiés par simulation moléculaire



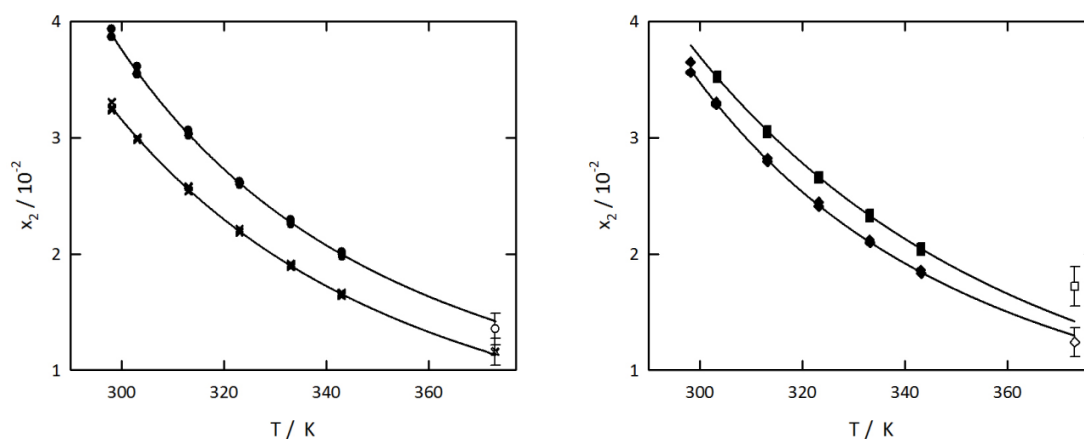


Figure 3.35. Solubilité de CO_2 exprimée en fraction molaire dans les liquides ioniques, en fonction de la température pour une pression partielle du soluté de 0.1 MPa. ● $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; ■ $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; ◆ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$; × $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Les lignes correspondent aux corrélations par l'équation (2.15) et les symboles ouverts représentent les résultats obtenus par simulation moléculaire à 373.15 K et 0.1 MPa.

La Figure 3.35 montre que les résultats obtenus par simulation moléculaire sont cohérents avec les résultats expérimentaux. L'accord est dans les limites des erreurs associées aux simulations. Cet accord est une validation des modèles de champ de force utilisés pour décrire les interactions $\{\text{CO}_2\text{-liquides ioniques}\}$ et des méthodologies utilisées. Ces résultats sont totalement prédictifs, c'est-à-dire qu'aucune donnée expérimentale de solubilité n'a été utilisée pour ajuster le modèle de potentiel.

Par comparaison des fonctions des distributions radiales site-site dans les liquides ioniques purs fluorés et non-fluorés sur le cation (Figure 3.36), nous pouvons observer que les atomes d'oxygène des anions $[\text{NTf}_2]^-$ et $[\text{BETI}]^-$ présentent une plus forte probabilité d'être proches des atomes de carbone $\text{C}_{4,5}$ du cycle imidazolium pour les liquides ioniques fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$) (Figure 3.36-a). La probabilité que les anions se placent près de la chaîne alkyle, hydrogénée ou fluorée, est similaire pour les quatre liquides ioniques (Figure 3.36-b). Dans la littérature il est dit que les cations alkyimidazolium peuvent conduire à des liquides ioniques nanostructurés⁽¹⁸⁸⁾. Ceci est montré ici par l'analyse des fonctions de distribution radiale intermoléculaires site-site pour les atomes de carbone terminaux (C_{13}) des chaînes alkyles des liquides ioniques $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ (Figure 3.36-c). La fluorination des chaînes alkyles entraîne une augmentation de la taille des domaines apolaires (composés des chaînes fluoroalkyles des cations).

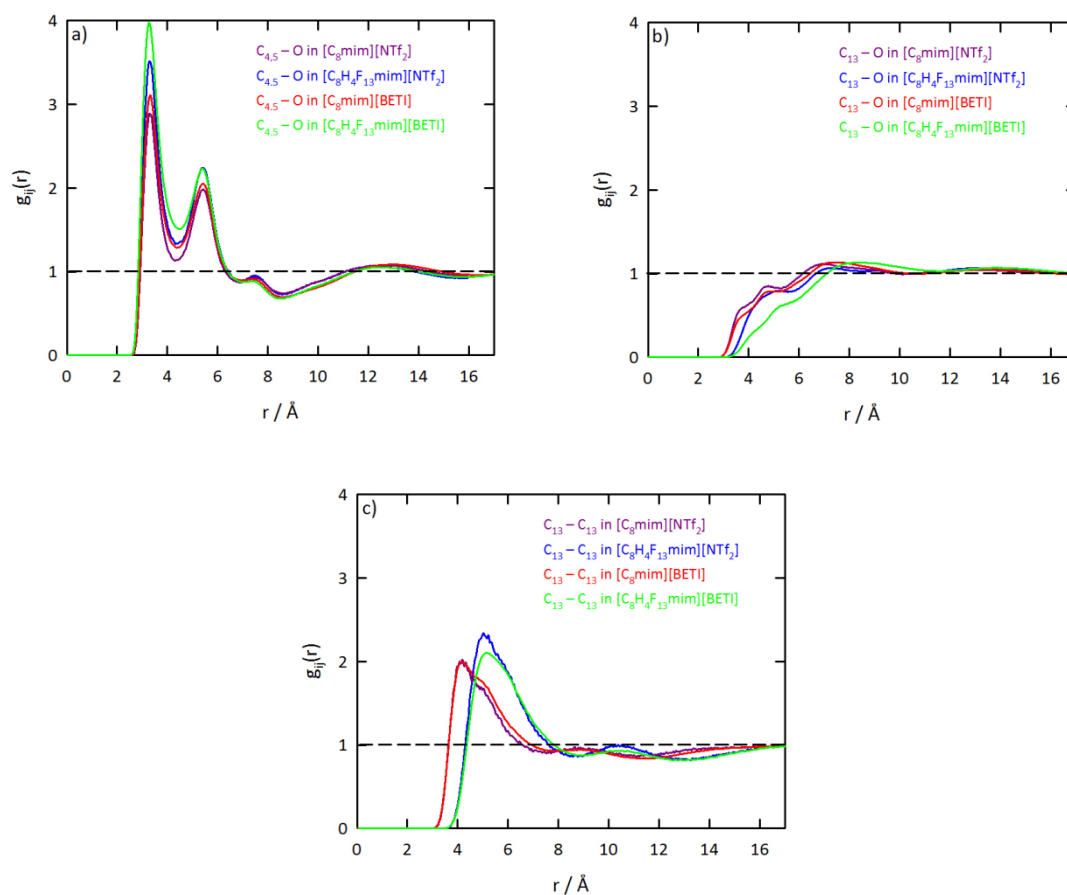


Figure 3.36. Fonctions des distributions radiales site-site solvant-solvant dans les liquides ioniques purs. a) atomes d'oxygène des anions et atomes de carbone des positions $\text{C}_{4,5}$ du cation; b) atomes d'oxygène des anions et atomes de carbone terminaux des chaînes alkyles des cations; c) atomes de carbone terminaux des chaînes alkyles des cations

Les différences les plus significatives en termes de fonctions des distributions radiales site-site soluté-solvant (Figure 3.37) nous indiquent les sites préférentiels de solvation du dioxyde de carbone dans les quatre liquides ioniques étudiés.

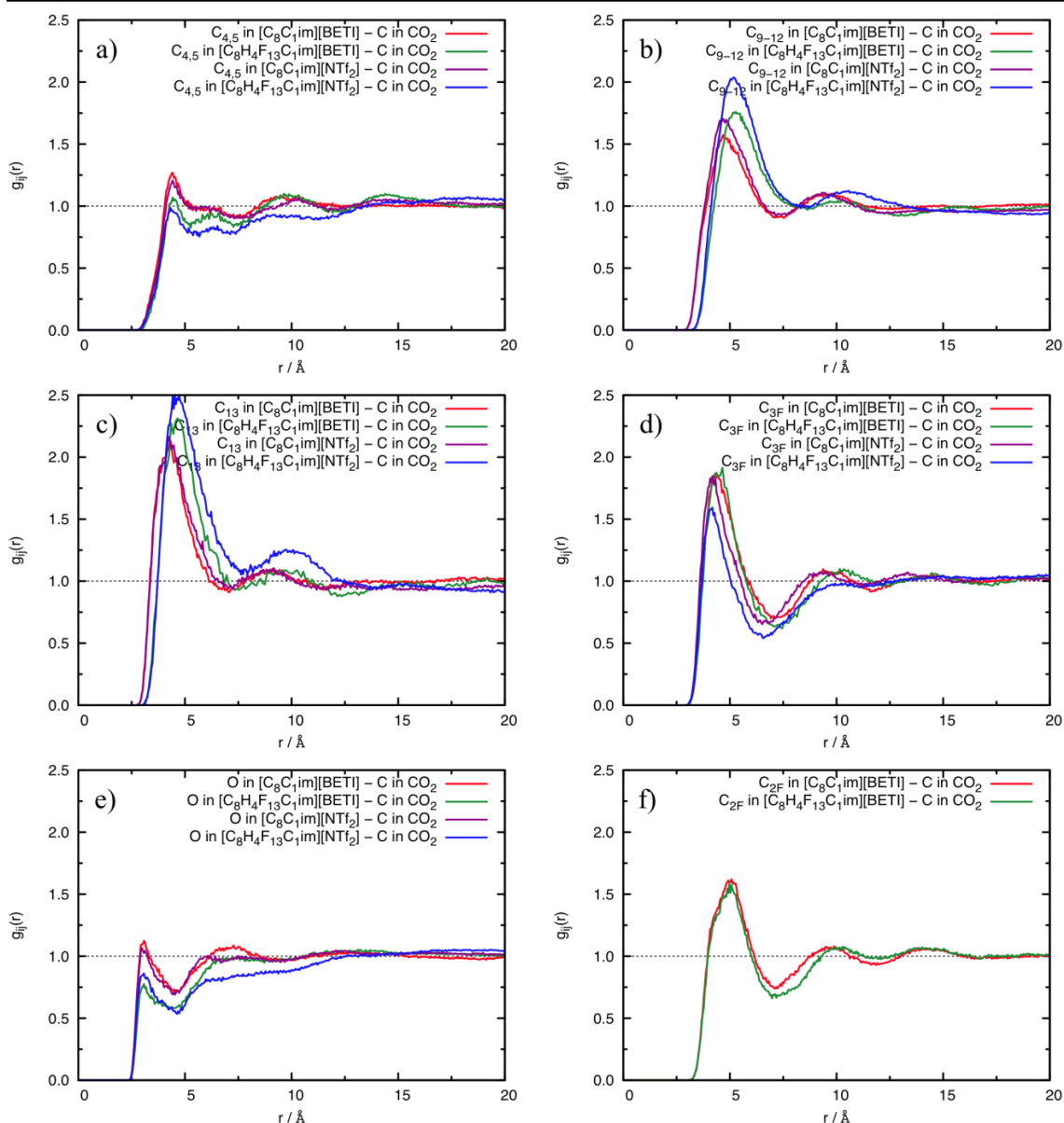


Figure 3.37. Fonctions de distribution radiale site-site soluté-solvant dans les quatre (4) liquides ioniques en solution avec le CO₂. a), b), c) : probabilité de trouver un atome de carbone du CO₂ proche des sites représentatifs des cations, d), e), f) : probabilité de trouver un atome de carbone du CO₂ proche des sites représentatifs des anions

Les sites de solvation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques dépendent du degré de fluorination des cations et/ou des anions. La fluorination du cation ([C₈H₄F₁₃mim]⁺) favorise les interactions entre le dioxyde de carbone et la chaîne alkyle fluorée au détriment du cycle d'imidazolium et des oxygènes des anions. En conséquence, l'amélioration de solubilité est plutôt reliée à l'affinité du dioxyde de carbone pour la partie fluorée du cation.

Lorsque nous comparons l'effet du changement de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ par l'anion $[\text{BETI}]^-$, dans le cas des liquides ioniques hydrogénés sur le cation $([\text{C}_8\text{mim}]^+)$, nous pouvons remarquer que ce changement favorise les interactions entre le dioxyde de carbone et l'anion $([\text{BETI}]^-)$ et défavorise légèrement les interactions entre le gaz et la chaîne alkyle du cation. De faibles différences sur les autres sites préférentiels de solvatation ont été observées (Figure 3.37-a, e). L'augmentation de solubilité du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ (environ +10 %), comparée avec le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, observée expérimentalement, peut être attribuée à la présence des deux groupes complémentaires $(-\text{CF}_2)$ dans l'anion $[\text{BETI}]^-$ près desquels se solvate le dioxyde de carbone.

Lorsque nous comparons l'effet du changement de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ par l'anion $[\text{BETI}]^-$, pour les liquides ioniques associés aux cations fluorés $([\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+)$, la solvatation du dioxyde de carbone se fait plus probablement à proximité de chaîne latérale fluorée quand l'anion est le $[\text{NTf}_2]^-$. En même temps, l'ajout des groupements fluoroalkyles $(-\text{CF}_2)$ sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ (anion $[\text{BETI}]^-$) favorise les interactions du dioxyde de carbone avec l'anion. Cela indique que le dioxyde de carbone est solvato plus proche de l'anion dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ et plus proche du cation dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. L'effet négligeable du changement de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ par l'anion $[\text{BETI}]^-$ sur la solubilité du dioxyde de carbone pour les liquides ioniques associés aux cations fluorés $([\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+)$, peut-être expliqué par la compétition des sites préférentiels de solvatation du dioxyde de carbone qui sont disponibles proche du cation $([\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2])$ et proche de l'anion $([\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}])$.

Donc, pour la famille de ces quatre liquides ioniques, le fait d'ajouter des groupements fluoroalkyles $(-\text{CF}_2)$ sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ ou sur cation du liquide ionique n'a pas un effet additif sur la solubilité de dioxyde de carbone.

La Figure 3.38 représente la distribution de la population des cavités spontanées de taille finie et l'énergie libre associée à la formation de ces cavités dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Les cavités spontanées sont plus nombreuses (Figure 3.38-a) et ces cavités ont besoin de moins d'énergie pour se former pour le liquide ionique fluoré sur le cation $([\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+)$, Figure 3.38-b), comparé avec son homologue hydrogéné $([\text{C}_8\text{mim}]^+)$. Ces résultats confirment ainsi la différence d'environ + 20% observée pour la solubilité de dioxyde de carbone dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, observée expérimentalement.

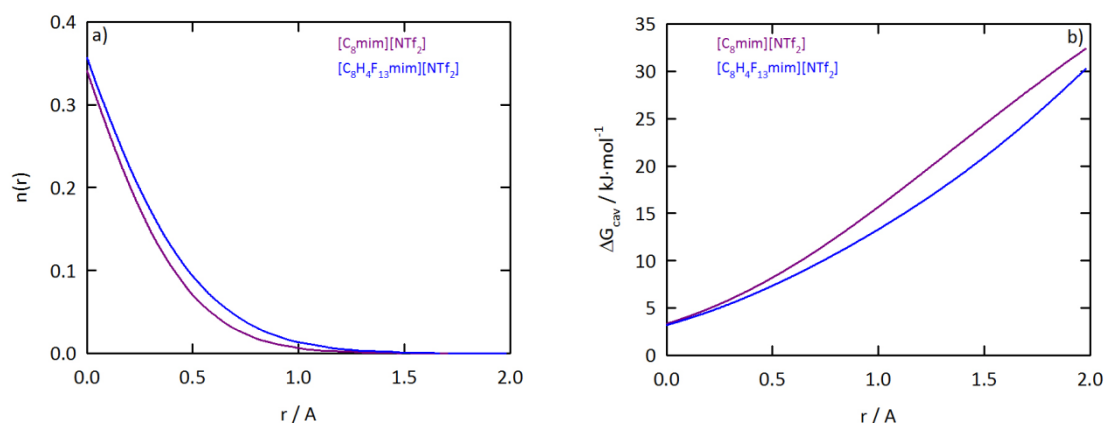


Figure 3.38. Distribution de la population des cavités spontanée de taille finie (a) et énergie libre liée à la formation de cavités (b) dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, à 373 K et 0.1 MPa

Dans la Figure 3.39, nous présentons les fonctions des distributions radiales site-site soluté-solvant pour l'éthane dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$.

Les Figures 3.39-a), b), c), g) montrent que les interactions entre l'éthane et la partie polaire des liquides ioniques (constitué par le cycle imidazolium et les atomes d'oxygène des anions) sont très faibles. Des études récentes^(189,190) ont démontré que l'éthane interagit préférentiellement avec la partie apolaire des liquides ioniques (chaînes alkyles latérales). Les Figures 3.39-d), e), montrent que l'éthane se place plus probablement à proximité des chaînes alkyles latérales du cation ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$) que des chaînes fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$). Pour les liquides ioniques basés sur le cation ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$) et associés aux anions $[\text{NTf}_2]^-$ et $[\text{BETI}]^-$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, nous observons, d'une part, une plus probable proximité de l'éthane et du groupement $(-\text{CF}_3)$ de l'anion $[\text{BETI}]^-$ (Figure 3.39-f) et d'autre part, des interactions similaires entre le gaz et les chaînes alkyles des cations (Figure 3.39-d). Un comportement similaire est observé pour les liquides ioniques fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$) et associés aux anions $[\text{NTf}_2]^-$ et $[\text{BETI}]^-$ (Figure 3.39-d, f). L'éthane se trouve plus probablement à proximité de la chaîne latérale hydrogénée du cation et le groupement $(-\text{CF}_3)$ de l'anion $[\text{BETI}]^-$ ce qui explique la solubilité élevée du gaz dans le liquide ionique $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ observée expérimentalement (Figure 3.33). Les faibles interactions d'éthane avec la chaîne latérale fluorée du cation et le groupement $(-\text{CF}_3)$ de l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ expliquent la faible solubilité du gaz dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Figure 3.33).

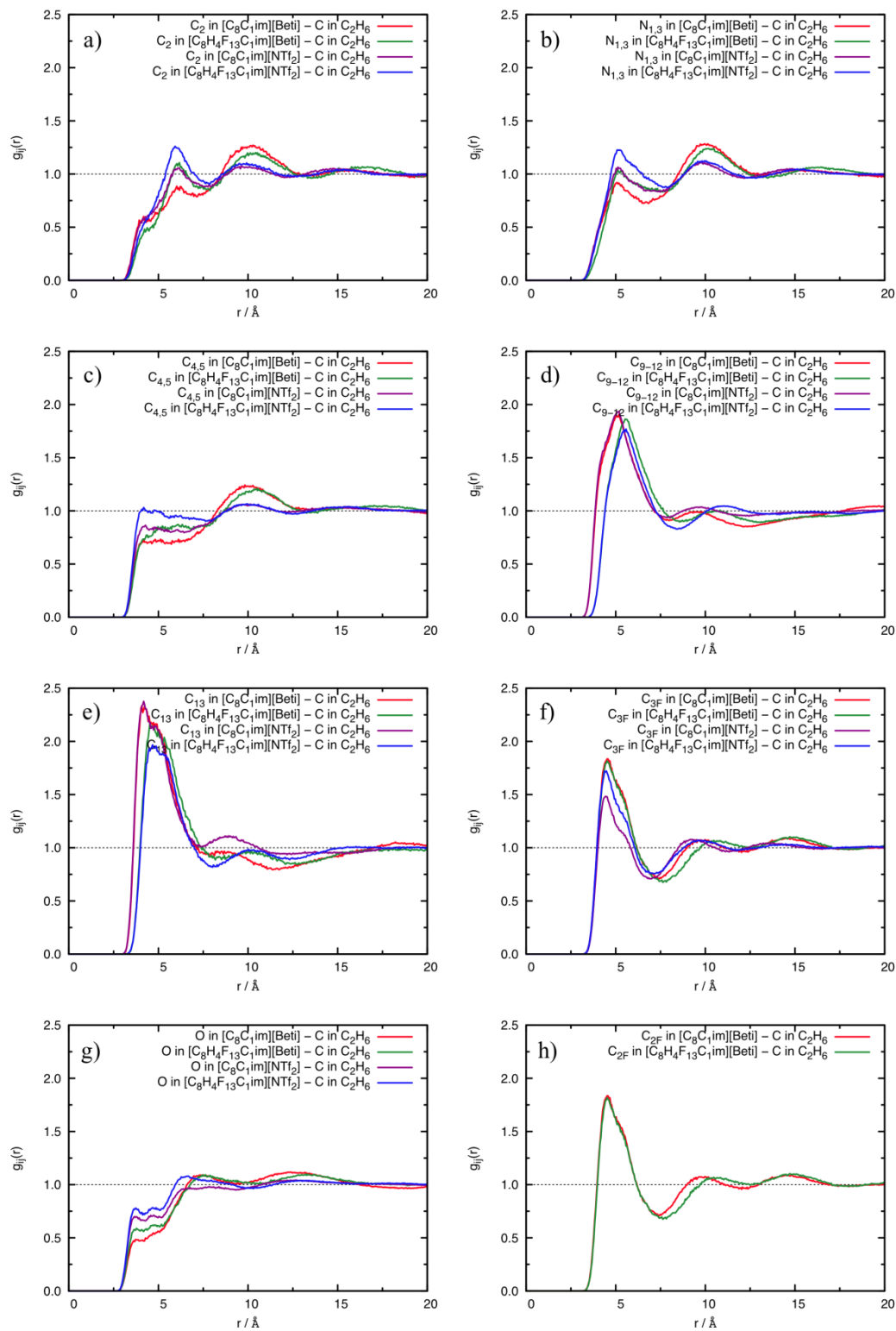


Figure 3.39. Fonctions des distributions radiales site-site soluté-solvant dans les liquides ioniques en solution avec le C₂H₆. a), à d) : probabilité de trouver un atome de carbone de C₂H₆ proche des sites représentatifs des cations ; e) à h) : probabilité de trouver un atome de carbone du C₂H₆ proche des sites représentatifs des anions

3.5. Diffusion des gaz dans les liquides ioniques

3.5.1. Coefficients de diffusion de gaz dans les liquides ioniques

Les coefficients de diffusion de gaz ont été déterminés pour des températures autour de 303 K sauf dans le cas de la diffusion du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ qui a été calculé également à 323 K, et le cas de la diffusion de l'éthane dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, calculé à 313 K. La Figure 3.40-a) montre le changement de la pression partielle de gaz dans la cellule d'équilibre (Section 2.5.2, Figure 2.8) pendant les 20 premières minutes de contact $\{\text{CO}_2\text{-}[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]\}$, à 303 K et sans agitation de la phase liquide. En appliquant l'ensemble des données expérimentales obtenues dans le modèle de diffusion de volume "semi-infini" (section 2.6.3), nous avons calculé le coefficient de diffusion à partir du carré de la pente de la droite de la Figure 3.40-b) (éq. 2.23).

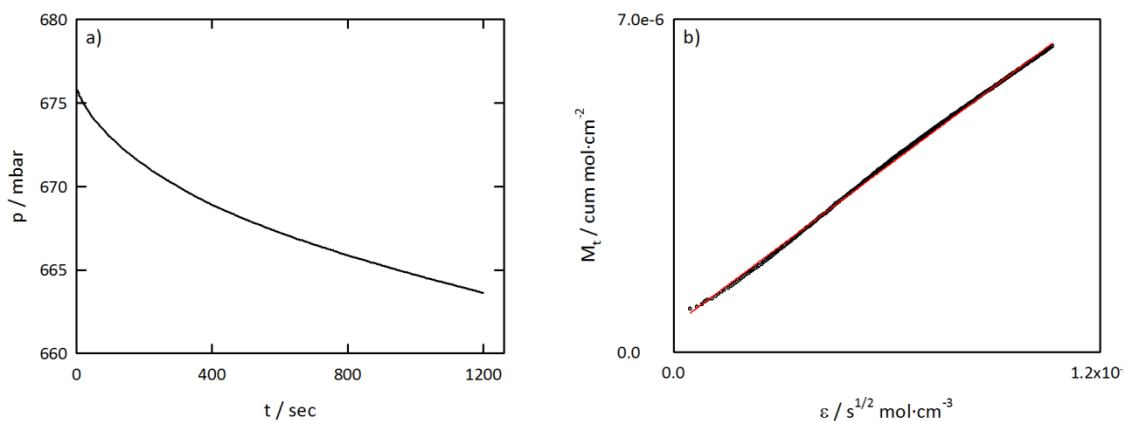


Figure 3.40. a) : Changement de la pression partielle du CO_2 dans la cellule d'équilibre en fonction de temps; b) : la cumulative de gaz, M_t , qui a été diffusé dans le volume 'semi-infini' en fonction de $\varepsilon = 2C_{x=t=0}(t/\pi)^{1/2} - 0.5kt\pi^{1/2}$ (Eq. 2.23). Le coefficient de diffusion (D) est calculé à partir de la pente au carré. Exemple de diffusion du CO_2 dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$ à 303 K.

Les résultats obtenus sont affichés dans le Tableau 3.23. Pour le dioxyde de carbone et le protoxyde d'azote, les diffusivités mesurées sont du même ordre de grandeur (entre 10^{-9} et

$10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Pour l'éthane, la diffusivité obtenue est significativement plus faible que les gaz précédents.

Le coefficient de diffusion le plus élevé est observé pour le dioxyde de carbone et le protoxyde d'azote dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$, à 303 K (liquide ionique le moins visqueux), devant celui pour le protoxyde d'azote dans le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, à la même température. Des valeurs de (29.4 , 28.8 et $28.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ont été respectivement obtenues. Concernant les autres systèmes étudiés, le coefficient de diffusion diminue avec la viscosité des liquides ioniques pour tous les gaz (Tableau 3.23).

La plus faible diffusivité est observée pour l'éthane dans le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ (liquide ionique le plus visqueux).

Pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone croît avec la température de (8.82 à $10.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Tableau 3.23. Coefficient de diffusion expérimental, D , des gaz dans les liquides ioniques étudiés et viscosité expérimentale donnée par l'équation (3.6)

Liquide ionique	T / K	η / mPa·s	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
			CO_2
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$	303.18	48.56	28.8
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	303.09	73.83	16.4
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	303.03	825.7	8.82
	323.04	229.4	10.3
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$	303.14	1804	7.30
			N_2O
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$	303.15	48.62	29.4
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$	303.18	71.16	28.0
			C_2H_6
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$	303.14	71.29	2.75
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$	303.16	133.7	2.33
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	303.17	817.3	0.74
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$	313.14	810.3	0.45
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	303.16	394.8	2.64

3.5.2. Corrélations de diffusivité et comparaison avec de données bibliographiques

Une première analyse des coefficients de diffusion basée sur la structure du soluté et du solvant, peut être effectuée à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein, donnée par⁽¹⁹¹⁾ :

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_B r_A} \quad (3.7)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, η_B est la viscosité de solvant, et r_A est le rayon effectif hydrodynamique de soluté.

Selon l'équation (3.7), le coefficient de diffusion, D_{AB} , varie inversement avec la viscosité du solvant. De plus, l'équation (3.7) suppose la diffusion d'un soluté rigide et sphérique dans un continuum de solvant. Donc, dans le cas de solutés "grands" dans des solvants "petits", l'équation de Stokes-Einstein semble être correcte. Quand la taille du soluté est inférieure à celle de solvant, l'équation (3.7) n'est plus valable. Plus la taille de soluté est petite, plus l'erreur sur le coefficient de diffusion est grande. Cette erreur est plus importante dans le cas de solvant visqueux.

L'équation de Stokes-Einstein n'est pas applicable pour la diffusion des gaz dans les liquides ioniques parce que le milieu solvant (liquide ionique) n'est pas un continuum, il est structuré.

A cause de la limitation d'application de l'équation (3.7) dans les cas où le soluté est plus grand que le solvant, des corrélations basées sur l'équation Stokes-Einstein ont été développées (Tableau 3.24).

La Figure 3.41 montre l'évolution de coefficient de diffusion des gaz (CO_2 et N_2O) avec la viscosité des liquides ioniques étudiés dans ce travail (log-log). La sélection des données couvre des liquides ioniques avec des viscosités de différents ordres de grandeurs. La dépendance de diffusivité avec la viscosité du solvant, à 303 K, semble être universelle, avec une diffusivité proportionnelle à la viscosité des liquides ioniques à la puissance de -0.38. Cette observation est cohérente avec des observations trouvées dans la littérature concernant des liquides ioniques⁽⁹⁷⁾ ou des solvants organiques⁽¹⁹²⁾.

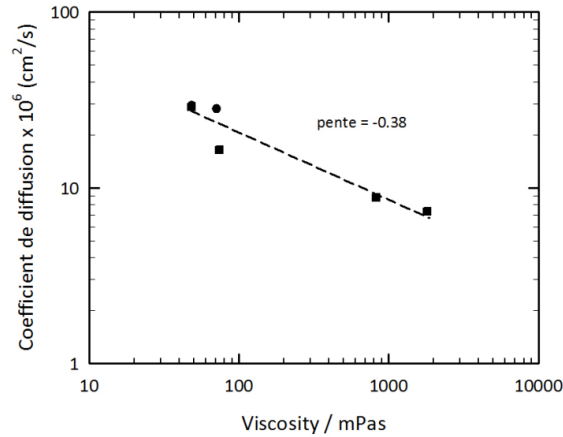


Figure 3.41. Log-log de coefficient de diffusion, D, du ■CO₂ et de ●N₂O dans les liquides ioniques en fonction de la viscosité à 303 K. R² = 0.92.

Il existe quatre approches théoriques générales utilisées pour corrélérer la diffusivité des gaz dans des liquides⁽¹⁹³⁾ : théories hydrodynamiques, théories cinétiques des liquides, théorie absolue de réaction de vitesse et équations semi-empiriques. Selon ces approches, un grand nombre des corrélations empiriques pour prédire la diffusivité dans des solutions liquides à dilution infinie ont été développées⁽¹⁹⁴⁾. Quelques unes de ces corrélations sont présentées dans le Tableau 3.24. Dans toutes les corrélations la viscosité du solvant est un paramètre très important, sa sensibilité varie d’une puissance de 1 à -0.4.

Tableau 3.24. Corrélations de diffusivité des solutés gazeux (A) dans des liquides (B)

Source	Corrélation	Base de corrélation
Arnold ⁽¹⁹⁵⁾	$D = \left[\frac{0.01}{A_1 A_2} \right] \frac{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{\eta_B^{1/2} (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2}$	A ₁ A ₂ = 0.714 Théorie cinétique des gaz
Wilke et Chang ⁽¹⁹⁶⁾	$D = 7.4 \times 10^{-8} \left(\frac{T(\alpha M_B)^{1/2}}{\eta V_A^{0.6}} \right)$	α = 0.15 Théorie d’hydrodynamique
Akgerman and Gainer ^(193,197)	$D = \left(\frac{kTN^{1/3}}{6} \right) \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\eta_B} \right) \left(\frac{1}{V_A V_B} \right)^{1/6} \exp \left[\frac{E_a^{vis} - E_a^D}{RT} \right]$	Théorie de réaction d’Eyring
Morgan et al. ⁽¹⁹⁸⁾	$D = 2.66 \times 10^{-3} \eta_B^{-0.66} V_A^{1.04}$	Diffusion de gaz dans des liquides ioniques basés sur l’imidazolium
Hou et Baltus ⁽⁶⁹⁾	$D_{CO_2} = 6.7 \times 10^5 \eta_B^{-0.66} MW_B^{0.89} \rho_B^{4.8} T^{-3.3}$	Diffusion de CO ₂ dans des liquides ioniques basés sur l’imidazolium
Moganty et Baltus ⁽¹⁹⁹⁾	$D = 3.7 \times 10^{-6} \eta_B^{-0.4} MW_B^{0.4} \rho_B^{-1.6} T^{-3.3}$	Diffusion de CO ₂ dans des liquides ioniques basés sur l’imidazolium

D'après le travail de Moganty et Baltus⁽¹⁹⁹⁾, les équations de Wilke-Chang⁽¹⁹⁶⁾ et d'Arnold⁽¹⁹⁵⁾, (développées à partir de l'équation de Stokes-Einstein, pour la diffusion de gaz dans des solvants traditionnels) prédisent le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques avec des déviations assez importantes (environ ± 50 %). De plus, Moganty et Baltus⁽¹⁹⁹⁾ ont observé une sous-estimation des coefficients de diffusion du dioxyde de carbone dans de liquides ioniques basés sur le cation imidazolium prédits à partir de l'équation de Morgan *et al.*⁽¹⁹⁸⁾.

Moganty et Baltus⁽¹⁹⁹⁾ ont proposé des corrélations⁽⁶⁹⁾ pour prédire le coefficient de diffusion de dioxyde de carbone en fonction de la nature de l'anion ($[\text{NTf}_2]^-$ et non- $[\text{NTf}_2]$). Deux équations peuvent prédire le coefficient de diffusion de dioxyde de carbone avec des déviations de moins de ± 25 %. Dans ces corrélations, le coefficient de diffusion est proportionnel à la viscosité des liquides ioniques à la puissance de -0.6 et de -0.4 (suivant l'anion associé, $[\text{NTf}_2]^-$ et non- $[\text{NTf}_2]$). Cette dernière valeur de -0.4 est très proche de la valeur obtenue dans ce travail (-0.38) pour tous les liquides ioniques associés aux différents anions, pour les gaz dioxyde de carbone et protoxyde d'azote.

Le Tableau 3.25 présente nos données calculées à partir du modèle de volume 'semi-infini' et celles obtenues par des corrélations du coefficient de diffusion de dioxyde de carbone dans les $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$.

Tableau 3.25. Coefficients de diffusion de CO_2 , dans trois liquides ioniques, calculés à partir du modèle de volume 'semi-infini' et à partir des corrélations

Liquide ionique	$D \times 10^{10} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$				
	T / K	Modèle 'semi-infini' / Corrélations			
		Ce travail	Arnold ⁽¹⁹⁵⁾	Hou et Baltus ⁽⁶⁹⁾	Moganty et Baltus ⁽¹⁹⁹⁾
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	303.18	16.4	0.44	3.90	5.02
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	303.09	8.82	0.13	1.97	1.48
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$	303.18	28.8	0.54	15.5	4.21

Le Tableau 3.25 montre que, quantitativement, nos données sont surestimées par rapport celles calculées par les corrélations, mais qualitativement nos valeurs sont correctes. La corrélation d'Arnold⁽¹⁹⁵⁾ prédit un coefficient de diffusion qui est un ordre de grandeur plus faible par rapport ceux calculés par les autres corrélations.

Plusieurs tendances sont observées dans la littérature pour la diffusion de dioxyde de carbone dans des différents liquides ioniques (Figure 3.42).

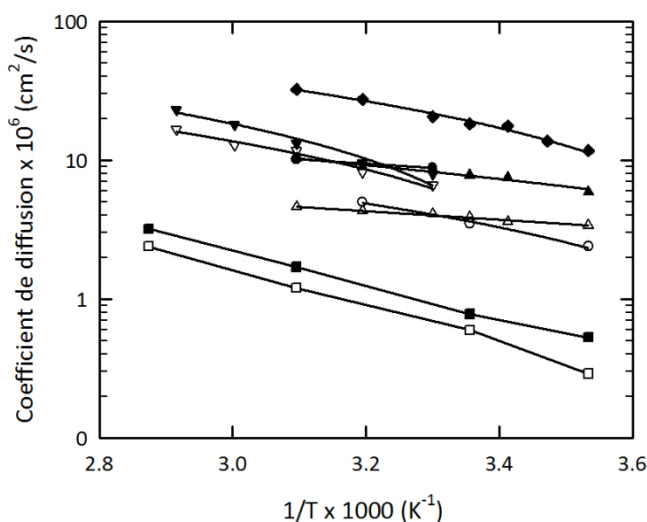


Figure 3.42. Représentation en échelle logarithmique de coefficient de diffusion D ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) du CO_2 dans des liquides ioniques en fonction de $1/T$. \square [bmim][PF₆]⁽⁸⁷⁾; \blacksquare [bmim][BF₄]⁽⁸⁷⁾; \triangle [bmim][BF₄]⁽⁶⁹⁾; \blacktriangle [C₄mim][NTf₂]⁽⁶⁹⁾; ∇ [C₂mim][NTf₂]⁽¹⁹⁸⁾; \blacktriangledown [C₂mim][NTf₂]⁽²⁰⁰⁾; \circ [C₆mim][NTf₂]⁽¹⁹⁹⁾; \blacklozenge eau⁽¹³⁵⁾; \bullet [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] ce travail

Nous pouvons remarquer que, dans le cas de la dissolution de dioxyde de carbone dans le [C₄mim][BF₄], les données par Shiflett et Yokozeki⁽⁸⁷⁾ sont significativement plus faibles (environ un ordre de grandeur) que celles de Hou et Baltus⁽⁶⁹⁾. Le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans le [C₂mim][NTf₂] et [C₄mim][NTf₂] sont similaires, selon les données de la littérature^(69,198,200). Ce coefficient est plus faible dans les cas du [C₆mim][NTf₂].

Etant donné que la viscosité du [C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] est plus élevée par rapport à celle du [C₂mim][NTf₂], du [C₄mim][NTf₂] et du [C₆mim][NTf₂], nous pouvons supposer que nos valeurs de diffusivité calculées à partir de modèle de volume 'semi-infini' sont surestimées. Ceci est observé en comparant le coefficient de diffusion de dioxyde de carbone à 303 K dans le [C₈mim][NTf₂] obtenu dans ce travail ($D = 16.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à celui dans le [C₂mim][NTf₂]⁽²⁰⁰⁾ ($8.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Nous observons aussi que le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone dans l'eau ($D = 2.25 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)⁽¹³⁵⁾ est supérieur aux coefficients de diffusion du même gaz dans les liquides ioniques présentés dans la Figure 3.42.

Concernant l'éthane, Camper *et al.*⁽²⁰⁰⁾ ont déterminé un coefficient de diffusion de $5.10 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 303.45 K dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Nos valeurs de diffusion à 303.16 K de l'éthane dans les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ sont respectivement 2.75 , 2.33 et $2.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. On note une bonne cohérence entre nos valeurs et celles de Camper *et al.*⁽²⁰⁰⁾, compte tenu de la plus faible viscosité du $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ par rapport aux liquides $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$.

Les coefficients de diffusion de la littérature présentés dans la Figure 3.42 ont été obtenus par des techniques différentes.

Shiflett et Yokozeki⁽⁸⁷⁾ utilisent un modèle de diffusion de masse unidimensionnel⁽²⁰¹⁾, basé sur la différence de la concentration en gaz dissous. Les mesures sont réalisées à l'aide d'une microbalance gravimétrique.

Morgan *et al.*⁽¹⁹⁸⁾ utilisent la technique "Lag-time". Le principe de cette technique part de l'hypothèse que le transport à travers une membrane et un liquide immobilisé s'effectue par un mécanisme de solution-diffusion. La membrane contient de pores de support. L'immobilisation du liquide ionique diminue les phénomènes de convection en limitant le transport de masse par la diffusion moléculaire. Dans ce cas, il est supposé qu'il n'y a pas une couche limite à l'interface de la membrane.

Camper *et al.*⁽²⁰⁰⁾ utilisent la méthode d'approche de volume "semi-infini" comme celle utilisée dans ce travail. L'appareillage est constitué de deux parties: la première partie est un volume de référence (contenant le gaz) et la deuxième partie est la cellule de mesure (contenant le liquide ionique). Lors de la mise en contact du gaz avec le liquide ionique, la chute de la pression est enregistrée pendant les premières vingt minutes. Ensuite, les auteurs déterminent le coefficient de diffusion à l'aide du modèle mathématique développé par Crank⁽¹³⁶⁾.

Hou et Baltus⁽⁶⁹⁾ et Moganty et Baltus⁽¹⁹⁹⁾ utilisent la technique du film mince (*transient thin liquid film gas uptake technique*) pour déterminer simultanément le coefficient de diffusion et la solubilité du gaz dans les liquides ioniques.

3.6. Etude calorimétrique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques

3.6.1. Mesure d'enthalpie de solution et de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

Les mesures des enthalpies de solution ($\Delta_{\text{sol}}H$) du dioxyde de carbone dans les deux liquides ioniques ont été réalisées à 313.15 K pour des pressions allant jusqu'à 5 MPa. Pour chaque pression, les mesures ont été réalisées jusqu'à la saturation du liquide ionique.

Les limites de solubilité (x_{CO_2}) sont déterminées à partir des représentations graphiques des enthalpies de solution en fonction du taux de charge. L'ensemble des résultats obtenus se trouve en Annexe G.

Les mesures d'enthalpie de solution ont été réalisées avec environ 20 mL de liquide ionique. Après chaque expérience, les liquides ioniques sont régénérés (dégazés et séchés) sous vide primaire (environ 8 Pa) pendant 12 heures à température ambiante. Des analyses ^1H RMN des liquides ioniques régénérés permettent de contrôler l'absence d'impuretés et de dégradation. La teneur en eau, déterminée par un titrage coulométrique, Karl-Fischer est également contrôlée.

3.6.1.1. Dissolution du dioxyde de carbone dans les $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Les enthalpies de solvation du dioxyde de carbone dans les $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ont été déterminées à 313.15 K, dans une gamme de pressions allant de 0.5 MPa à 5.0 MPa. Les enthalpies de solvation sont exprimées soit par mole de liquide ionique, soit par mole de gaz.

Les Figures 3.43-a), c) montrent que la valeur absolue de l'enthalpie de solvation par mole de liquide ionique augmente quasi linéairement avec le taux de charge jusqu'à un plateau. Ce plateau correspond à la saturation du liquide ionique en gaz. La limite de solubilité du dioxyde de carbone est déterminée par l'intersection des deux domaines (liquide ionique insaturé – liquide ionique saturé).

Les enthalpies de solution par mole de dioxyde de carbone sont représentées en fonction du taux de charge dans la Figure 3.43-b, d).

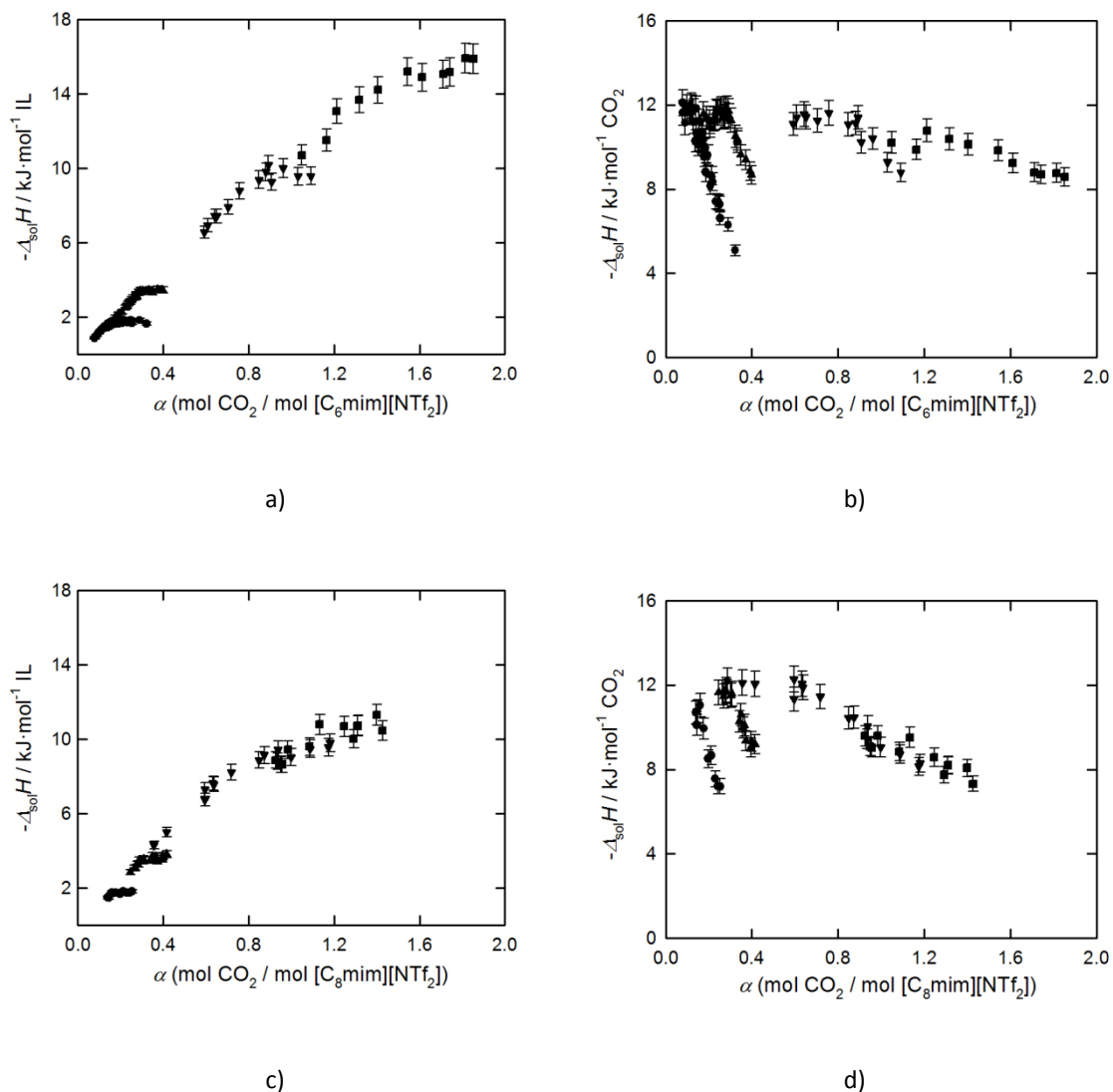


Figure 3.43. Enthalpies de solution à 313.15 K du CO₂ dans les liquides ioniques [C₆mim][NTf₂] et [C₈mim][NTf₂], exprimées par mole de liquide ionique (a et c) et par mole de gaz (b et d), en fonction des taux de charge et à différentes pressions: ● 0.50 MPa; ▲ 1.00 MPa; ▼ 3.00 MPa; ■ 5.00 MPa

3.6.1.2. Influence de la pression sur l'enthalpie de solvation

La Figure 3.44 représente l'influence de la pression sur l'enthalpie de solvation à 313.15 K. Nous pouvons observer que, pour le [C₆mim][NTf₂] l'enthalpie de solvation diminue avec la pression alors que pour le [C₈mim][NTf₂], l'enthalpie de solvation augmente de 0.5 MPa à 1.0 MPa, puis elle diminue (de 1.0 MPa à 5.0 MPa).

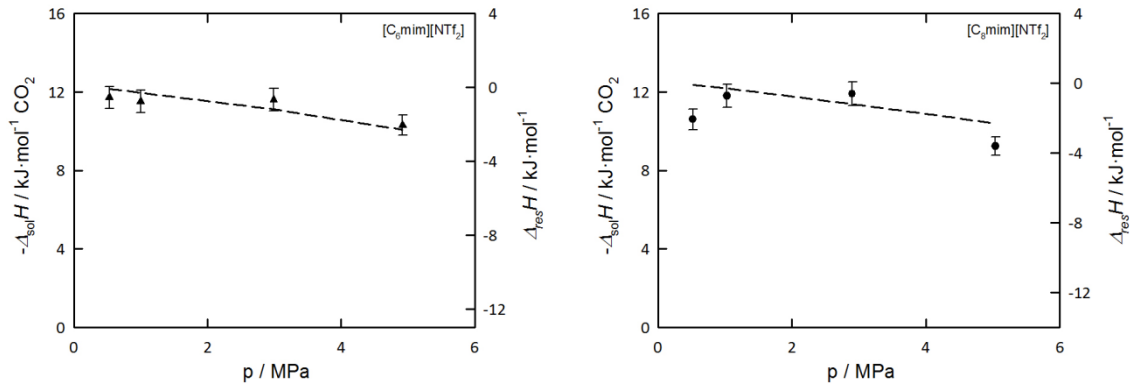


Figure 3.44. Enthalpie de solvation à 313.15 K du CO₂ dans les liquides ioniques ▲ [C₆mim][NTf₂] et ● [C₈mim][NTf₂] en fonction de la pression (axe de gauche). --- : enthalpies résiduelles du CO₂ en fonction de la pression (axe de droite)

Pour le [C₆mim][NTf₂], la diminution observée est cohérente avec la variation des enthalpies résiduelles ($\Delta_{\text{res}}H$) (Figure 3.44). Pour le [C₈mim][NTf₂], on note des écarts à cette variation des enthalpies résiduelles à 0.5 MPa et 5.0 MPa.

Les enthalpies résiduelles de dioxyde de carbone, traduisant l'influence de la pression dans la phase liquide ($\Delta_{\text{res}}H^{\infty}$) et dans la phase vapeur ($\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}$), sont définies par les équations suivantes⁽¹³³⁾ :

$$\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}(T, p) = \int_{p^0}^p \left[V_{\text{CO}_2}^{\bullet} - T \left(\frac{\partial V_{\text{CO}_2}^{\bullet}}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3.8)$$

$$\Delta_{\text{res}}H^{\infty}(T, p) = \int_{p^0}^p \left[V_{\text{CO}_2}^{\infty} - T \left(\frac{\partial V_{\text{CO}_2}^{\infty}}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3.9)$$

L'enthalpie résiduelle du gaz dans la phase vapeur ($\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}$) représente la variation d'enthalpie d'une mole de dioxyde de carbone entre la pression standard p^0 et une pression p , à température donnée. Elle est calculée à partir du logiciel ALLPROPS⁽²⁰²⁾.

L'enthalpie résiduelle du gaz dans la phase liquide, $\Delta_{\text{res}}H^{\infty}$, représente la variation d'enthalpie d'une mole de dioxyde de carbone à dilution infinie entre la pression standard p^0 et une pression p , à une température donnée. Cette enthalpie $\Delta_{\text{res}}H^{\infty}$ est obtenue à partir de l'équation (3.9). Pour le [C₆mim][NTf₂], nous avons utilisé le volume molaire apparent du

dioxyde de carbone à dilution infinie, $V_{\text{CO}_2}^{\infty}$, donné par Kumelan *et al.*⁽²⁰³⁾. Pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, il n'existe pas de donnée sur le volume de dioxyde de carbone à dilution infinie. Dans la mesure où le terme $\Delta_{\text{res}}H^{\infty}$ est faible devant $\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}$, (Tableau 3.26), nous avons estimé la variation d'enthalpie résiduelle en utilisant le volume apparent $V_{\text{CO}_2}^{\infty}$ du CO_2 dans le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

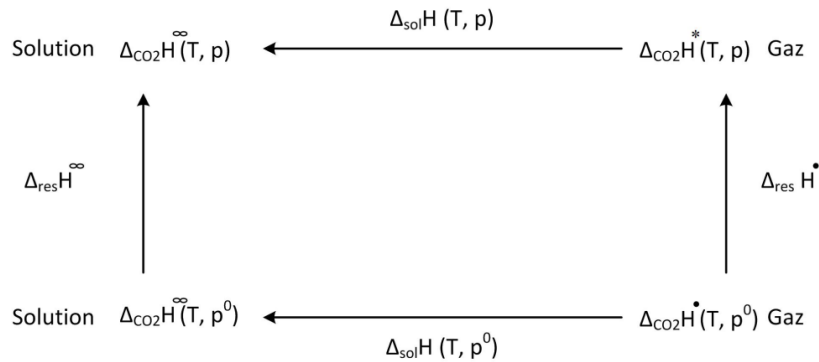


Figure 3.45. Cycle thermodynamique pour l'influence de la pression sur l'enthalpie de solvation

D'après le cycle thermodynamique illustré dans la Figure 3.45, pour une température donnée, l'enthalpie de solution à une pression standard p^0 peut être obtenue à partir de l'enthalpie de solution à une pression p , à l'aide de la relation suivante:

$$\Delta_{\text{sol}}H(T, p) = -\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}(T, p) + \Delta_{\text{sol}}H(T, p^0) + \Delta_{\text{res}}H^{\infty}(T, p) \quad (3.10)$$

avec : $\Delta_{\text{res}}H^{\bullet}(T, p)$ et $\Delta_{\text{res}}H^{\infty}(T, p)$, les enthalpies résiduelles du dioxyde de carbone dans la phase vapeur et à dilution infinie.

Afin de tester la cohérence de nos résultats nous avons calculé l'enthalpie de solution ($\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$) à la pression standard ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), à partir des enthalpies déterminées entre 0.1 MPa et 5 MPa . Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.26.

Tableau 3.26. Enthalpie de solution, enthalpie résiduelle et fraction molaire du CO₂ dans les liquides ioniques [C₆mim][NTf₂] et [C₈mim][NTf₂] à 313.15 K en fonction de la pression.

p / MPa	$\Delta_{\text{sol}}H(T, p)$ / (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{\text{res}}H^\bullet$ / (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{\text{res}}H^\infty$ / (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ / (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	x_{CO_2}
[C ₆ mim][NTf ₂]					
0.53	-11.7	-0.1	+0.0	-11.8	0.14
1.00	-11.5	-0.3	+0.0	-11.8	0.23
2.99	-11.4	-1.2	+0.1	-12.7	0.46
4.92	-10.3	-2.3	+0.1	-12.7	0.60
[C ₈ mim][NTf ₂]					
0.52	-10.6	-0.1	+0.0	-10.7	0.15
1.03	-11.8	-0.3	+0.0	-12.1	0.24
2.90	-11.9	-1.2	+0.1	-13.2	0.44
5.04	-9.23	-2.3	+0.1	-11.6	0.54

Le Tableau 3.26 montre que les valeurs de l'enthalpie résiduelle $\Delta_{\text{res}}H^\infty$ représentent environ 1 % de l'enthalpie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$. Par contre, les valeurs de $\Delta_{\text{res}}H^\bullet$ représentent environ 20 % de la $\Delta_{\text{sol}}H$.

Pour le [C₆mim][NTf₂], la valeur moyenne de $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ est de $-12.3 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A 0.5 MPa et 1.0 MPa, les valeurs de la $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ sont plus faibles par rapport les valeurs obtenues à 3.0 MPa et 5.0 MPa. Cette différence reste dans la limite de l'erreur expérimentale (environ 5 %).

Concernant le [C₈mim][NTf₂], nous observons qu'à 0.5 MPa et à 5.0 MPa, les valeurs de $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ sont plus faibles que celles obtenues à 1.0 MPa et 3.0 MPa. Ceci peut être expliqué par des difficultés techniques. A 0.5 MPa, la difficulté peut être attribuée à la combinaison de la viscosité élevée du liquide avec une faible densité du gaz, défavorable à un bon mélange gaz - liquide. A 5.0 MPa, les débits volumiques de dioxyde de carbone sont très faibles (entre $0.05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et difficilement contrôlable.

Les données obtenues pour les enthalpies de solvation du dioxyde de carbone dans le [C₈mim][NTf₂], à 0.5 MPa et 5.0 MPa, ne sont pas pris en compte dans le calcul de la

moyenne de la $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ (Tableau 3.26). Ainsi, la valeur moyenne de la de la $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ est de $-12.6 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.6.2. Discussion – Comparaison avec la littérature

Les valeurs des $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$, obtenues à partir des enthalpies de solution expérimentales $\Delta_{\text{sol}}H(T, p)$, peuvent être comparées avec les enthalpies de solvation, $\Delta_{\text{solv}}H$, obtenues par la dérivée de la constante de Henry (K_H), disponibles dans la littérature^(173,95).

Le Tableau 3.27 montre que pour le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, la valeur de l'enthalpie de solvation à 313.15 K de Costa Gomes⁽⁹⁵⁾ est $-13.2 \pm 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit un écart d'environ +7 %.

Pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, l'écart entre la valeur de Almantariotis *et al.*⁽¹⁷³⁾ ($-13.2 \pm 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 313.15 K) et la valeur expérimentale, est de l'ordre de 2 %.

Dans les deux cas, les déviations observées sont dans la limite de l'incertitude expérimentale (environ ± 5 %) pour la mesure de la $\Delta_{\text{sol}}H(T, p)$ par calorimétrie, et de l'incertitude sur l'enthalpie de solvation obtenue par la dérivée de la constante de Henry (environ ± 9 %).

Nous pouvons ainsi conclure que nos résultats sont cohérents avec les données de la littérature, dans la limite des incertitudes. Ceci confirme la validité du protocole calorimétrique expérimental que nous avons établi.

Tableau 3.27. Enthalpie de solvation à pression standard, $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$, et enthalpie de solvation, calculée à partir de la dérivée de la constante de Henry, $\Delta_{\text{solv}}H^{\text{cal}}(T, p^0)$, pour les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, à 313.15 K

Liquide ionique	$\Delta_{\text{solv}}H^{\text{cal}}(T, p^0) / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{CO}_2)$	$\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0) / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{CO}_2)$	dev / %
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$-13.2 \pm 1.2^{(95)}$	-12.3 ± 0.6	+7
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	$-12.8 \pm 1.1^{(173)}$	-12.6 ± 0.6	+2

La validité de notre étude expérimentale peut être également évaluée par la comparaison de nos résultats de solubilité, exprimée en fraction molaire, du dioxyde de carbone dans les deux liquides ioniques, avec les données disponibles dans la littérature.

Aki *et al.*⁽⁷³⁾ ont publié des valeurs de fraction molaire du dioxyde de carbone, en fonction de la température et de la pression dans les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. L'incertitude associée à la mesure de la fraction molaire varie entre $\pm 3.8\%$ (faibles pressions) et $\pm 1.0\%$ (hautes pressions).

Pour le $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, nos valeurs de fraction molaires sont en accord avec les données d'Aki *et al.*⁽⁷³⁾ à 313.3 K, dans la limite de l'incertitude expérimentale (8 %) (Figure 3.46). L'accord avec la littérature confirme le fait que le dioxyde de carbone a été mélangé parfaitement avec le liquide ionique.

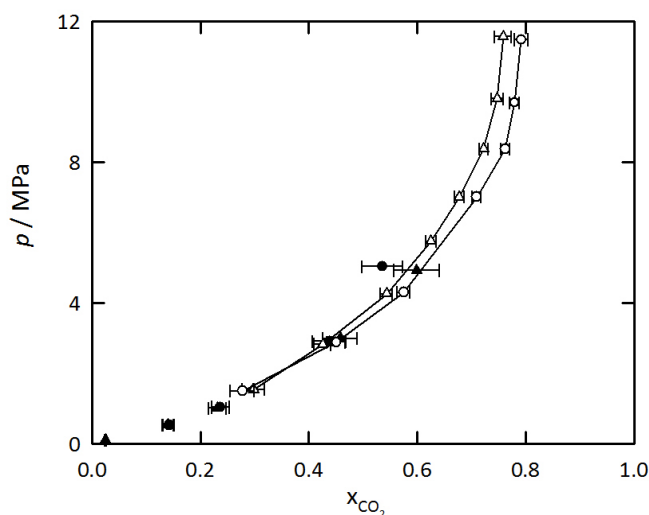


Figure 3.46. Fraction molaire du CO_2 dans les liquides ioniques en fonction de la pression. Ce travail à 313.15 K : \blacktriangle $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et \bullet $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; Aki *et al.*⁽⁷³⁾ à 313.3 K : \triangle $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et \circ $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Dans la Figure 3.46, nous présentons également nos données de solubilité du dioxyde de carbone dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ à 313.15 K, et celles de Aki *et al.*⁽⁷³⁾ à 313.3 K. Un écart d'environ -6 % est observé pour les pressions jusqu'à 3.0 MPa; un écart de +14 % est observé à 5.0 MPa. Cet écart à haute pression indique probablement un problème technique avec une sous-estimation de la fraction molaire en gaz dissout. Ceci est à rapprocher, dans l'analyse des enthalpies de solvatations précédente, de la faible valeur de $\Delta_{\text{sol}}H(T, p^0)$ déterminée à 5.0 MPa.

Les valeurs expérimentales de solubilité du gaz dans les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, montrent une variation peu significative avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. Pour les faibles pressions partielles en dioxyde de carbone, la fraction molaire du gaz est légèrement plus importante dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Cependant, à haute pression (3.0 MPa et 5.0 MPa), la solubilité du gaz a été trouvée plus élevée dans le

[C₆mim][NTf₂], respectivement +4 % +10 % (Tableau 3.26); selon des travaux de la littérature^(76,77), le résultat inverse aurait dû être observé.

Dans ce travail original, l'effet thermique lié à la dissolution du dioxyde de carbone dans des liquides ioniques [C₆mim][NTf₂] et [C₈mim][NTf₂] a été déterminé expérimentalement. Nos résultats expérimentaux d'enthalpies de solvation et de limites de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques, sont cohérents avec les données de la littérature. Le protocole expérimental est validé. Les difficultés rencontrées à haute pression avec le système {CO₂-[C₈mim][NTf₂]} doivent encore être résolus.

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce projet de recherche mené dans le cadre d'une thèse financée par l'ADEME a été réalisé au laboratoire de Thermodynamiques et Interactions Moléculaires. Il concerne le captage du dioxyde de carbone par des liquides ioniques partiellement fluorés. L'objectif principal est la modification structurale des liquides ioniques pour une amélioration de l'absorption sélective du gaz carbonique, et l'étude des mécanismes moléculaires de solvation.

La sélection des liquides ioniques étudiés (synthétisés, achetés et fournis par des partenaires) a été faite en vue de leur capacité d'absorber sélectivement le dioxyde de carbone. Notre axe de recherche a été orienté vers la combinaison des propriétés uniques des liquides ioniques avec l'affinité connue de dioxyde de carbone pour les chaînes fluorées.

La réalisation de ce projet a nécessité la synthèse de certains liquides ioniques, et la mise en œuvre de différentes techniques expérimentales pour l'étude des propriétés thermophysiques des liquides ioniques purs et des propriétés thermodynamiques des mélanges des liquides ioniques avec des solutés gazeux et liquides. L'étude des propriétés thermophysiques concerne la stabilité thermique, la masse volumique et la viscosité des liquides ioniques purs. L'étude des propriétés thermodynamiques concerne l'équilibre de phases {gaz-liquides ioniques} et {eau-liquides ioniques}. Ces études ont été effectuées au laboratoire de Thermodynamiques et Interactions Moléculaires, sauf la synthèse des trois liquides ioniques, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, qui a été réalisée au Laboratoire SEESIB (UBP, Clermont-Ferrand) et au Laboratoire QUILL (Queen's University Ionic Liquid Laboratory, Belfast). Des données expérimentales originales ont été obtenues (liquides ioniques : $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$), afin d'étendre la base de données sur les propriétés des liquides ioniques.

L'étude de stabilité thermique a montré que les liquides ioniques étudiés se décomposent à hautes températures (à partir de $T_{\text{onset}} = 583$ K, allant jusqu'à $T_{\text{onset}} = 637$ K) selon leur nature. Les liquides ioniques étudiés dans cette thèse ne subissent aucune dégradation dans la gamme des températures pour les mesures de masse volumique, de viscosité et de solubilité des gaz. Notre étude montre que la fluorination de la chaîne alkyle du cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$) diminue légèrement la température de décomposition des liquides ioniques par rapport leurs homologues hydrogénés ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$). L'anion $[\text{NTf}_2]^-$ confère aux liquides ioniques une plus haute température de décomposition, par rapport aux anions $[\text{BETI}]^-$, $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ et $[\text{eFAP}]^-$.

L'étude de la masse volumique des liquides ioniques purs, en fonction de la température et de la pression contribue à la compréhension de l'impact des modifications structurales sur cette propriété. Les liquides ioniques partiellement fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$) présentent des masses volumiques plus importantes que leurs homologues hydrogénés ($[\text{C}_8\text{mim}]^+$). L'anion $[\text{NTf}_2]^-$ confère aux liquides ioniques la masse volumique la plus faible, comparativement aux anions $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$, $[\text{BETI}]^-$, et $[\text{eFAP}]^-$. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par de modèle de contribution de groupes pour les $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ et $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, ne montre une incohérence que pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. L'étude de masse volumique en fonction de la pression nous donne accès aux coefficients mécaniques des liquides ioniques. Ces coefficients semblent être plutôt influencés par la nature de l'anion ils sont plus importants dans le cas des liquides ioniques partiellement fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$).

Une augmentation systématique de la viscosité des liquides ioniques purs avec le degré de fluorination des ions a été mise en évidence. La viscosité diminue rapidement avec la température, notamment autour de la température ambiante. Les liquides ioniques fluorés sur le cation ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}]^+$) possèdent les plus hautes viscosités. Par contre, les liquides ioniques, non-fluorés sur le cation, associés avec l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ possèdent les plus faibles viscosités et sont les moins sensibles aux variations de température. Notre étude montre aussi que la longueur de la chaîne alkyle du cation 1-Alkyl-3-methylimidazolium associé à l'anion $[\text{eFAP}]^-$ a un impact moins important sur la viscosité, que celle du même cation associé à l'anion $[\text{NTf}_2]^-$.

Concernant les propriétés thermodynamiques des mélanges {gaz-liquides ioniques}, nous avons obtenu expérimentalement de données de solubilité de cinq gaz différents dans onze liquides ioniques. Cette étude contribue à comprendre et analyser les processus de solvation de différents solutés gazeux dans les liquides ioniques. De plus, la même étude met à disposition de la communauté académique et industrielle, des données expérimentales utiles pour le développement de nouveaux procédés de séparation et de captage de dioxyde de carbone. Les conclusions que l'on peut retirer de cette étude sont multiples. La nature des ions, constituant des liquides ioniques, a un impact très important sur la solubilité des gaz. Parmi les gaz étudiés, le protoxyde d'azote et le dioxyde de carbones sont les gaz les plus solubles, devant l'éthane et l'azote. L'hydrogène est le gaz le moins soluble. Concernant l'absorption de dioxyde de carbone, nous avons montré que les liquides ioniques fluorés sur l'anion ($[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$) sont capable d'absorber beaucoup plus de gaz que les liquides ioniques non-fluorés sur l'anion ($[\text{C}_3\text{mim}][\text{C}_n\text{SO}_3]$). La fluorination du cation (liquides ioniques

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$) associé avec l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ peut augmenter significativement la solubilité de dioxyde de carbone. Dans le cas où l'anion associé est le $[\text{BETI}]^-$ (liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$) la fluorination du cation entraîne également une augmentation sur la solubilité du dioxyde de carbone mais moins importante que le cas précédent. L'ajout des groupements $(-\text{CF}_2)$ sur l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ (pour obtenir ainsi l'anion $[\text{BETI}]^-$) améliore l'absorption de dioxyde de carbone pour les liquides ioniques hydrogénés sur le cation. Aucun effet n'a pas été observé pour leurs homologues fluorés sur le cation. Concernant la famille des liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), l'amélioration de la solubilité du dioxyde de carbone est plus importante dans les liquides ioniques avec des chaînes alkyles courtes (de deux à six atomes de carbone), comparée avec des chaînes plus longues (de six à dix atomes de carbone). D'ailleurs, la solubilité de dioxyde de carbone dans les liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{eFAP}]$ ($n = 2, 6$) augmente avec la chaîne alkyle du cation de façon similaire que dans le cas de la famille des liquides ioniques $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Finalement, nous pouvons conclure que les liquides ioniques $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ sont les plus performants pour l'absorption de dioxyde de carbone.

Concernant la sélectivité pour l'absorption de dioxyde de carbone, le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est le plus performant pour la séparation $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ alors que le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est le plus performant pour la séparation CO_2/N_2 .

Nous avons utilisé l'outil de simulation moléculaire afin d'identifier les sites préférentiels de solvation de dioxyde de carbone et d'éthane dans les liquides ioniques $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ et $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$. Cette étude, nous permet de proposer des mécanismes moléculaires de solvation. La simulation moléculaire a été utilisée les détails méthodologiques présentés dans les publications concernées. Les sites préférentiels de solvation dépendent du degré de fluorination des liquides ioniques. La cohérence des solubilités obtenues par simulation moléculaire comparées aux valeurs expérimentales confirment la validité des champs de forces développés et valident la méthodologie utilisée pour calculer les grandeurs thermodynamiques.

En parallèle aux études de solubilité des gaz dans les liquides ioniques, nous avons obtenus le coefficient de diffusion de dioxyde de carbone et d'éthane dans les liquides ioniques. Notre étude originale montre une forte dépendance du coefficient de diffusion avec la viscosité des solvants mais les comportements n'obéissent pas à l'équation de Stokes-Einstein. Le coefficient de diffusion est de même ordre de grandeur pour le dioxyde de

carbone et le protoxyde d'azote. Pour l'éthane, la diffusivité est un significativement plus faible.

L'étude d'équilibre de phases {eau-liquides ioniques} en fonction de la température (303.40 K et 315.10 K) a été faite avec l'objectif de déterminer la miscibilité de liquides ioniques et de déterminer l'effet de la nature des liquides ioniques sur la solubilité de l'eau dans ces solvants. Les résultats obtenus montrent que tous les liquides ioniques étudiés sont immiscibles avec l'eau (la solubilité de l'eau est en fraction molaire à 315.10 K de 0.258 pour le [C₆mim][eFAP] à 0.711 pour le [C₈mim][C₄F₉SO₃]). Nous avons montré que, contrairement à ce qui était espéré, la fluorination partielle du cation ([C₈mim][BETI] et [C₈H₄F₁₃mim][BETI]) ainsi que le changement de l'anion [NTf₂]⁻ par l'anion [BETI]⁻ ([C₈H₄F₁₃mim][NTf₂] et [C₈H₄F₁₃mim][BETI]) augmentent la solubilité de l'eau. Finalement, notre étude montrée que le [C₆mim][eFAP] est le seul liquide ionique pour lequel la fraction molaire d'eau diminue avec la température.

Une autre étude réalisée dans ce travail concerne la mesure directe de l'effet thermique lié à l'absorption du dioxyde de carbone par des liquides ioniques [C₆mim][NTf₂] et [C₈mim][NTf₂]. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une technique calorimétrique à écoulement. La technique calorimétrique a été modifiée de façon appropriée pour étudier des liquides ioniques et obtenir l'enthalpie de solution et la limite de solubilité du dioxyde de carbone. Concernant l'enthalpie de solvation, les résultats expérimentaux sont cohérents avec les données de la littérature obtenus à partir de la dérivée des constantes de Henry. Ceci valide le protocole expérimental utilisé. Concernant la limite de solubilité, les résultats pour de fraction molaire du gaz dans les deux liquides ioniques sont similaires à ceux de la littérature, sauf pour le cas du [C₈mim][NTf₂] aux pressions élevées. A cette pression, les problèmes sont attribués à une viscosité élevée du liquide ionique et aux faibles débits volumiques de dioxyde de carbone.

Afin de pouvoir répondre plus concrètement aux enjeux scientifiques concernant le captage du dioxyde de carbone, de nombreuses perspectives devront être envisagées à partir de cette thèse.

Tout d'abord, de nouveaux liquides ioniques, dans lesquels la dissolution de dioxyde de carbone peut être réalisée suivant un mécanisme physique et/ou chimique, devront être explorés.

Ensuite, il faudra poursuivre des études thermophysiques de mélanges {solvant moléculaire-liquide ionique}. L'objectif ici serait, d'une part, de comprendre l'effet de l'ajout

de solvants moléculaires sur les propriétés des nouveaux liquides ioniques (aspect fondamental), et d'autre part, d'approcher plus aux conditions réelles des procédés de captage des gaz (aspect industriel).

L'étude de l'absorption sélective de dioxyde de carbone par des nouveaux liquides ioniques et leurs mélanges avec les solvants moléculaires est nécessaire. La connaissance de l'impact de solutés liquides ou gazeux, présents dans les liquides ioniques, sur la solubilité de différents gaz est très importante designer et mettre en place des applications industrielles.

L'énergie de régénération du solvant représente aujourd'hui le coût majeur de la solution globale de captage de dioxyde de carbone par absorption. La continuation d'études thermodynamiques de dissolution du gaz carbonique dans les liquides ioniques par la technique calorimétrique est envisagée. Plus précisément, le protocole expérimental devrait être amélioré afin de pouvoir étudier des liquides ioniques encore plus visqueux que ceux étudiés dans ce travail. Le développement du protocole expérimental sera très utile pour la mesure de l'enthalpie de l'absorption de dioxyde de carbone par des liquides ioniques pouvant réagir avec le gaz carbonique.

Finalement, la mise au point de champs de forces pour les nouveaux liquides ioniques est nécessaire pour pouvoir modéliser par simulation moléculaire des solvants purs ou leurs mélanges avec de solutés gazeux ou liquides. La compréhension des mécanismes de solvation est de primordial pour optimiser les liquides ioniques afin d'obtenir des liquides ioniques à tâche spécifique pour des différentes applications industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GIEC *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse*, **2007**.
- (2) <http://www.clubco2.net>.
- (3) <http://www.iea.org/>.
- (4) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2008**, *2*, 9-20.
- (5) Pennline, H. W.; Luebke, D. R.; Jones, K. L.; Myers, C. R.; Morsi, B. I.; Heintz, Y. J.; Ilconich, J. B. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 897-907.
- (6) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927.
- (7) Zhang, J. M.; Zhang, S. J.; Dong, K.; Zhang, Y. Q.; Shen, Y. Q.; Lv, X. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4021-4026.
- (8) Bara, J. E.; Camper, D. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 152-159.
- (9) Meisen, A.; Shuai, X. S. Research and development issues in CO₂ capture, *Energy Convers Mgmt*, **1997**, p. 37-42.
- (10) Heintz, Y. J.; Sehabiague, L.; Morsi, B. I.; Jones, K. L.; Pennline, H. W. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3824-3837.
- (11) Jou, F. Y.; Deshmukh, R. D.; Otto, F. D.; Mather, A. E. *Fluid Phase Equilib.* **1990**, *56*, 313-324.
- (12) Kohl, A. L.; Nielsen, R. B. *Gas Purification*, Gulf Publishing Company Book Division, 5th Ed., Houston, TX, **1985**, p. 1211-1231.
- (13) Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14020-14024.
- (14) Wang, C. W.; Soriano, A. N.; Yang, Z. Y.; Li, M. H. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *291*, 195-200.
- (15) <http://apps.isiknowledge.com.chimie.gate.inist.fr>.
- (16) Domanska, U. *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, Koel, M. (Eds.), Taylor & Francis Group, New York, **2009**, p. 1-71.
- (17) Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559-568.
- (18) Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150-180.
- (19) Moganty, S. S.; Baltus, R. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5846-5853.
- (20) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287.
- (21) Angell, C. A.; Byrne, N.; Belieres, J. P. *Accounts Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228-1236.
- (22) Maase, M. *Ionic liquids in synthesis*, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2007**, p. 663-704.
- (23) Aki, S.; Brennecke, J. F.; Samanta, A. *Chem. Commun.* **2001**, 413-414.
- (24) Seki, S.; Kobayashi, T.; Kobayashi, Y.; Takei, K.; Miyashiro, H.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Mitsugi, T.; Umebayashi, Y. *J. Mol. Liq.* **2010**, *152*, 9-13.
- (25) Trulove, P. C.; Mantz, R. A. *Ionic liquids in synthesis*, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2007**, p. 56-68.
- (26) Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Ionic liquids in synthesis*, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 41-55.
- (27) Welton, T. *Green Chem.* **2008**, *10*, 483-483.
- (28) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.

- (29) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- (30) Graenacher, C. US Pat., 1943176, **1934**.
- (31) Berthod, A.; Ruiz-Angel, M.; Carda-Broch, S. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 6-18.
- (32) Palgunadi, J.; Kim, H. S.; Lee, J. M.; Jung, S. *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 192-198.
- (33) Sun, P.; Armstrong, D. W. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *661*, 1-16.
- (34) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1-56.
- (35) Sobota, M.; Nikiforidis, I.; Hieringer, W.; Paape, N.; Happel, M.; Steinruck, H. P.; Gorling, A.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Libuda, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 7199-7207.
- (36) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- (37) Moniruzzaman, M.; Kamiya, N.; Nakashima, K.; Goto, M. *Green Chem.* **2008**, *10*, 497-500.
- (38) McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687-1695.
- (39) Rodriguez, H.; Williams, M.; Wilkes, J. S.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2008**, *10*, 501-507.
- (40) Olivier-Bourbigou, H.; Forestière, F. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 663-704.
- (41) Borra, E. F.; Seddiki, O.; Angel, R.; Eisenstein, D.; Hickson, P.; Seddon, K. R.; Worden, S. P. *Nature* **2007**, *447*, 979-981.
- (42) <http://www.zemships.eu>.
- (43) Qu, J.; Truhan, J. J.; Dai, S.; Luo, H.; Blau, P. J. *Tribol. Lett.* **2006**, *22*, 207-214.
- (44) Davis, J. H.; Fox, P. A. *Chem. Commun.* **2003**, 1209-1212.
- (45) Kruger-Tissot, V.; Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.* **2002**, *224*, 140-IEC.
- (46) Freemantle, M. *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 9-9.
- (47) Sheldon, R. A.; Lau, R. M.; Sorgedragger, M. J.; van Rantwijk, F.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2002**, *4*, 147-151.
- (48) Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 11-17.
- (49) Cho, C. W.; Pham, T. P. T.; Jeon, Y. C.; Yun, Y. S. *Green Chem.* **2008**, *10*, 67-72.
- (50) Docherty, K. M.; Dixon, J. K.; Kulpa, C. F. *Biodegradation* **2007**, *18*, 481-493.
- (51) Docherty, K. M.; Kulpa, J. C. F. *Green Chem.* **2005**, *7*, 185-189.
- (52) Kulacki, K. J.; Lambert, G. A. *Green Chem.* **2008**, *10*, 104-110.
- (53) Maginn, E. J. Research: Ionic Liquids, [www.nd.edu/~ed/Research/ IL toxicology.html](http://www.nd.edu/~ed/Research/IL_toxicology.html) (accessed 19 April, 2007).
- (54) Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodriguez, A. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 268-73.
- (55) Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J. and Brennecke, J. F. *Nature* **1999**, *399*, 2829.
- (56) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- (57) Brennecke, J. F.; Anthony, J. L.; Maginn, E. J. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 81-93.
- (58) Baltus, R. E.; Counce, R. M.; Culbertson, B. H.; Luo, H. M.; DePaoli, D. W.; Dai, S.; Duckworth, D. C. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 525-541.
- (59) Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. U.S. Patent 6579343, **2003**.
- (60) Hasib-ur-Rahman, M.; Siaj, M.; Larachi, F. *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 313-322.
- (61) Lee, B. C.; Outcalt, S. L. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 892-897.
- (62) Schilderman, A. M.; Raeissi, S.; Peters, C. J. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 19-22.
- (63) Wappel, D.; Gronald, G.; Kalb, R.; Draxler, J. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2010**, *4*, 486-494.
- (64) Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315-7320.
- (65) Jacquemin, J.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 490-502.

- (66) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *240*, 87-95.
- (67) Anthony, J. L.; Anderson, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366-6374.
- (68) Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300-5308.
- (69) Hou, Y.; Baltus, R. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8166-8175.
- (70) Zhang, J.; Zhang, Q. H.; Qiao, B. T.; Deng, Y. Q. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2277-2283.
- (71) Camper, D.; Scovazzo, P.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3049-3054.
- (72) Scovazzo, P. *J. Membr. Sci.* **2010**, *355*, 7-17.
- (73) Aki, S.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20355-20365.
- (74) Blanchard, L. A.; Gu, Z. Y.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2437-2444.
- (75) Shariati, A.; Peters, C. J. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, *34*, 171-176.
- (76) Baltus, R. E.; Culbertson, B. H.; Dai, S.; Luo, H. M.; DePaoli, D. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 721-727.
- (77) Muldoon, M. J.; Aki, S.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9001-9009.
- (78) Pringle, J. M.; Golding, J.; Baranyai, K.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Scott, J. L.; MacFarlane, D. R. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1504-1510.
- (79) Kilaru, P. K.; Scovazzo, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 910-919.
- (80) Gurkan, B. E.; de la Fuente, J. C.; Mindrup, E. M.; Ficke, L. E.; Goodrich, B. F.; Price, E. A.; Schneider, W. F.; Brennecke, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116-+.
- (81) Kurnia, K. A.; Harris, F.; Wilfred, C. D.; Mutalib, M. I. A.; Murugesan, T. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 1069-1073.
- (82) Wang, C. M.; Mahurin, S. M.; Luo, H. M.; Baker, G. A.; Li, H. R.; Dai, S. *Green Chem.* **2010**, *12*, 870-874.
- (83) Yokozeki, A.; Shiflett, M. B.; Junk, C. P.; Grieco, L. M.; Foo, T. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16654-16663.
- (84) Jalili, A. H.; Mehdizadeh, A.; Shokouhi, M.; Ahmadi, A. N.; Hosseini-Jenab, M.; Fateminassab, F. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1298-1303.
- (85) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Padua, A. A. H.; Gomes, M. F. C. *Green Chem.* **2008**, *10*, 944-950.
- (86) Camper, D.; Bara, J.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6279-6283.
- (87) Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4453-4464.
- (88) Kamps, A. P. S.; Tuma, D.; Xia, J. Z.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 746-749.
- (89) Scovazzo, P.; Camper, D.; Kieft, J.; Poshusta, J.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6855-6860.
- (90) Camper, D.; Becker, C.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1928-1933.
- (91) Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 967-979.
- (92) Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15059-15062.
- (93) Finotello, A.; Bara, J. E.; Camper, D.; Noble, R. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 3453-3459.
- (94) Kumelan, J.; Kamps, I. P. S.; Tuma, D.; Maurer, G. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 1396-1401.
- (95) Gomes, M. F. C. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 472-475.
- (96) Deng, Y.; Morrissey, S.; Gathergood, N.; Delort, A. M.; Husson, P.; Gomes, M. F. C. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 377-385.

- (97) Ferguson, L.; Scovazzo, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1369-1374.
- (98) Zhang, X. C.; Liu, Z. P.; Wang, W. C. *AIChE J.* **2008**, *54*, 2717-2728.
- (99) Heintz, Y. J.; Sehabiague, L.; Morsi, B. I.; Jones, K. L.; Luebke, D. R.; Pennline, H. W. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4822-4830.
- (100) Favre, E. J. *Membr. Sci.* **2007**, *294*, 50-59.
- (101) Husson-Borg, P.; Majer, V.; Gomes, M. F. C. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 480-485.
- (102) Gordon, C. M. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 7-21.
- (103) Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- (104) Singh, R. P.; Winter, R. W.; Gard, G. L.; Gao, Y.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6142-6146.
- (105) Debeaupuis, J. P.; Lafont, P. *J. Chromatogr.* **1978**, *157*, 451-454.
- (106) Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 449-454.
- (107) Davis, J. H. J. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 33-40.
- (108) Hilgers, C.; Wasserscheid, P. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2003**, p. 21-33.
- (109) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Ed., Thomson Learning, Inc, USA, **1996**.
- (110) Villagran, C.; Deetlefs, M.; Pitner, W. R.; Hardacre, C. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2118-2123.
- (111) Soep, H.; Demoen, P. *Microchem. J.* **1960**, *4*, 77-87.
- (112) Ribeiro, M.; Pison, L.; Grolier, J. P. E. *Polymer* **2001**, *42*, 1653-1661.
- (113) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. *Thermochim. Acta* **2000**, *357*, 97-102.
- (114) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Ed., Upper Saddle River, NJ, **1999**, p. 583-634.
- (115) Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 287-292.
- (116) Domanska, U.; Marciniak, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2376-2382.
- (117) Husson, P.; Pison, L.; Jacquemin, J.; Gomes, M. F. C. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 98-104.
- (118) Jacquemin, J. Thesis Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, D.U. 1659, **2007**, p. 123-167.
- (119) Crosthwaite, J. M.; Aki, S. N. V. K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5113-5119.
- (120) Heintz, A.; Verevkin, S. P.; Ondo, D. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 434-437.
- (121) Schilling, G.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1095-1105.
- (122) Fandino, O.; Pensado, A. S.; Lugo, L.; Comunas, M. J. P.; Fernandez, J. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2274-2274.
- (123) Fandino, O.; Pensado, A. S.; Lugo, L.; Comunas, M. J. P.; Fernandez, J. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 939-946.
- (124) Anderson, J. L.; Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Ionic liquids in synthesis, Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag, **2007**, p. 103-129.
- (125) Dyson, P. J.; Laurency, G.; Andre Ohlin, C.; Vallance, J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2418-2419.
- (126) Kazarian, S. G.; Briscoe, B. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2000**, 2047-2048.
- (127) Orbey, H.; Sandler, S. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2006-2011.
- (128) Bonifacio, R. P.; Gomes, M. F. C.; Filipe, E. J. M. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *193*, 41-51.

- (129) Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed.; McGraw-Hill: New York, **1997**, p. 10-117 - 10-119.
- (130) Dymond, J. H.; Smith, E. B. *The Virial Coefficient of Pure Gases and mixtures*, Oxford University Press Oxford, UK, **1980**.
- (131) Costa Gomes, M. F.; Padua, A. A. H. *Developments And Applications in Solubility*, RSC, **2007**, p. 153-168
- (132) Costa Gomes, M. F.; Padua, A. A. H. *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 653-665.
- (133) Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L. *Van Nostrand Reinhold: New York* **1970**, 111-141.
- (134) Cussler, E. L. *Diffusion, mass transfer in fluid systems*, 2nd. Ed., Cambridge University Press, New York, **1997**, p. 13-49.
- (135) Himmelblau, D. M. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 527-550.
- (136) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press Oxford, U.K, **1979**, p. 28-43.
- (137) Mathonat, C.; Majer, V.; Mather, A. E.; Grolier, J. P. E. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *140*, 171-182.
- (138) Ott, J. B.; Cornett, G. V.; Stouffer, C. E.; Woodfield, B. F.; Guanquan, C.; Christensen, J. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *18*, 867-875.
- (139) Arcis, H. R., L.; Ballerat-Busserolles, K.; Coxam, J.Y. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1022-1029.
- (140) Stull, D. R. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 517-540.
- (141) Freire, M. G.; Razzouk, A.; Mokbel, I.; Jose, J.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 237-242.
- (142) Esperança, J.; Guedes, H. J. R.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 867-870.
- (143) Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Blesic, M.; Rebelo, L. P. N. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *51*, 237-242.
- (144) Yang, J. Z.; Lu, X. M.; Gui, J. S.; Xu, W. G. *Green Chem.* **2004**, *6*, 541-543.
- (145) Canongia Lopes, J. N.; Cordeiro, T. C.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Huq, S.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3519-3525.
- (146) Jacquemin, J.; Ge, R.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Hardacre, C. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 716-726.
- (147) Kato, R.; Gmehling, J. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 603-619.
- (148) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103-6110.
- (149) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. o. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1881-1888.
- (150) Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.; Paulechka, Y. U.; Tschersich, A.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303-7306.
- (151) Gardas, R. L.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M. F., I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1881-1888.
- (152) <http://www.merck-chemicals.fr/phosphates-liquides-ioniques>.
- (153) Ignat'ev, N. V.; Welz-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Bissky, G.; Willner, H. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150-1159.
- (154) Yao, C.; Pitner, W. R.; Anderson, J. L. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5054-5063.
- (155) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 265-270.
- (156) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M. a.; Soto, A. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1750-1755.
- (157) Andreatta, A. E.; Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1022-1028.
- (158) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *Chemphyschem* **2002**, *3*, 161-+.
- (159) Lee, S. H.; Lee, S. B. *Chem. Commun.* **2005**, 3469-3471.

- (160) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Carlisle, T. K.; Camper, D. E.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 43-50.
- (161) Troncoso, J.; Cerdeiriña, C. A.; Navia, P.; Sanmamed, Y. A.; González-Salgado, D.; Romani, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, *1*, 211-214.
- (162) Jacquemin, J.; Husson, P.; Mayer, V.; Cibulka, I. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2204-2211.
- (163) Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 339-345.
- (164) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Guedes, H. J. R.; Nunes da Ponte, M.; Rebelo, L. P. N. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 997-1008.
- (165) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Szydlowski, J.; Visak, Z. P.; Pires, P. F.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 888-899.
- (166) Gardas, R. L.; Costa, H. F.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 805-811.
- (167) Tomé, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1914-1921.
- (168) Dymond, J. H.; Robertson, J.; Isdale, J. D. *Int. J. Thermophys.* **1981**, *2*, 223-236.
- (169) Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V. *Green Chem.* **2006**, *8*, 172-180.
- (170) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593-19600.
- (171) Endres, F.; Zein El Abedin, S. *PCCP* **2006**, *8*, 2101-2116.
- (172) Lopes, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330-3335.
- (173) Almantariotis, D.; Gefflaut, T.; Padua, A. A. H.; Coxam, J. Y.; Gomes, M. F. C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3608-3617.
- (174) <http://www.astm.org/Standards/D2270.htm>.
- (175) <http://www.mehf.com/2.c.4.e.1.htm>.
- (176) Ahosseini, A.; Scurto, A. *Int. J. Thermophys.* **2008**, *29*, 1222-1243.
- (177) Fitchett, B. D.; Knepp, T. N.; Conboy, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E219-E225.
- (178) IUPAC. *Pure Appl. Chem.* **1986**, 1677-1692.
- (179) Carlisle, T. K.; Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Noble, R. D.; Gin, D. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7005-7012.
- (180) Deschamps, J.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H. *Chemphyschem* **2004**, *5*, 1049-1052.
- (181) Kanakubo, M.; Umecky, T.; Hiejima, Y.; Aizawa, T.; Nanjo, H.; Kameda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13847-13850.
- (182) Beckman, E. J. *Chem. Commun.* **2004**, 1885-1888.
- (183) Pasternak, R. A.; Christensen, M. V.; Heller, J. *Macromolecules* **1970**, *3*, 366-371.
- (184) Prabhakar, R.; Freeman, B. *Desalination* **2002**, *144*, 79-83.
- (185) Prabhakar, R. S.; Freeman, B. D.; Roman, I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7688-7697.
- (186) Marsh, K. N.; Brennecke, J. F.; Chirico, R. D.; Frenkel, M.; Heintz, A.; Magee, J. W.; Peters, C. J.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 781-790.
- (187) Shimizu, K.; Almantariotis, D.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Lopes, J. N. C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3592-3600.
- (188) Canongia Lopes, J. N.; Costa Gomes, M. F.; Padua, A. A. H. *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 16816-8.
- (189) Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H.; Pensado, A. S.; Pison, L. In *COIL-3 Cairns*, Australia, 2009.
- (190) Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H.; Costa Gomes, M. F. *ChemPhysChem* **2010**, Submitted.
- (191) Cussler, E., L. Diffusion; mass transfer in fluid systems, 2nd. Ed., Cambridge University Press, **1997**, p. 114-121.
- (192) Davis, G. P., A. B.; Craine, K. *Can. J. Chem. Eng.* **1967**, *45*, 372-376.
- (193) Akgerman, A.; Gainer, J. L. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, *11*, 373-379.

- (194) Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, **2000**.
- (195) Arnold, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3937.
- (196) Wilke, C. R. C., P., *AIChE J.* **1955**, *1*, 264.
- (197) Akgerman, A.; Gainer, J. L. *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 372-377.
- (198) Morgan, D.; Ferguson, L.; Scovazzo, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4815-4823.
- (199) Moganty, S. S.; Baltus, R. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9370-9376.
- (200) Camper, D.; Becker, C.; Koval, C.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 445-450.
- (201) Yokozeki, A. *Int. J. Refrig* **2002**, *25*, 695-704.
- (202) ALLPROPS Software, Thermodynamic Properties of Fluids, Version 4.1, University of Idaho, Idaho, **1995**.
- (203) Kumelan, J.; Tuma, D.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *275*, 132-144.

NOMENCLATURE

Symboles et abréviations

A	:	constante de calibration du tube vibrant du densimètre ; paramètre ajustable de l'équation Vogel-Fülcher-Tammann (VFT)
α	:	paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique des liquides ioniques
A^-	:	anion
A_i	:	paramètres ajustables de l'équation empirique de la corrélation de solubilité de gaz en fonction de la température
AAD	:	moyenne des déviations absolues
$b_2\text{-Nic}^+$:	cation 1-butyl-nicotinic acide butylester
B	:	constante de calibration du tube vibrant du densimètre
b	:	paramètre de l'équation linéaire de corrélation de la masse volumique des liquides ioniques
BCN_4^-	:	anion tetracyanobotare
BE	:	ballon de liquides
BETI^-	:	anion bis[pentafluoroethylsulfonyl]amide
BF_4^-	:	anion tetrafluoroborate
bFAP^-	:	anion tris[nonafluorobutyl]trifluorophosphate
BG_i	:	ballons de gaz
B_i	:	paramètres de l'équation
B_{ii}	:	second coefficient de viriel du composé pur (i)
B_{ij}	:	second coefficient de viriel croisé du mélange (i, j)
Br^-	:	anion bromure
BT	:	bain thermostaté
C	:	concentration de l'espèce diffusée ; paramètre de l'équation de Tait
CCM	:	chromatographie de couche mince
CE	:	cellule d'équilibre
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$:	anion methide
C_i	:	connexion mobile
Cl^-	:	anion chlorure
C_n	:	chaîne alkyle
$C_n\text{H}_0\text{F}_p\text{mim}^+$:	cation 1-fluoroalkyl-3-methylimidazolium
$C_n\text{mim}^+$:	cation 1-alkyl-3-methylimidazolium
$C_n\text{SO}_3^-$:	anion alkylsulfonate
D	:	coefficient de diffusion de gaz dans de liquides
DCA^-	:	anion dicyanamide
DSC	:	calorimétrie différentielle à balayage

Ecoeng 500	: liquide ionique PEG-5 cocomonium methylsulfate
eFAP ⁻	: anion tris[pentafluorobutyl]trifluorophosphate
erf	: 'error function'
EtNH ₃ ⁺	: cation ethylammonium
exp	: fonction exponentielle
f _i	: fugacité du composant (i)
G	: énergie de Gibbs
GM	: connexion métal-verre
I ⁻	: anion iodure
J	: flux de masse
K	: constante de calibration du calorimètre
k	: constante de calibration du viscosimètre à chute de bille ; paramètre ajustable de l'équation Vogel-Fülcher-Tammann (VFT) ; constante de proportionnalité ; vitesse à laquelle les changements de concentration de surface avec le temps
K _H	: constante de Henry
LCST	: température critique inférieure
M	: métal ; manomètre ; masse molaire ; cumulation de gaz dans un volume 'semi infini' ; point de mélange
m	: masse
n	: Nombre de mole ; nombre de chaînes alkyles des ions
ṅ _i	: débit molaire des fluides
NTf ₂ ⁻	: anion bis[trifluoromethylsulfonyl]amide
NR ₃ R ⁺	: cation d'ammonium quaternaire
NO ₃ ⁻	: anion nitrate
OT	: bulleur
p	: pression partielle de gaz
P	: pression totale
PF ₆ ⁻	: anion hexafluorophosphate
PG	: générateur de la pression
ppm	: partie par million
PRT	: sonde de température
pVT	: méthode de saturation à volume constant
R ²	: coefficient de corrélation
R	: constante des gaz parfaits

R_i	: chaîne alkyle
Réf.	: référence bibliographique
S	: signal calorimétrique
s	Ecart type
SCH	: schlenk
SG	: seringue en verre
T	: température
t	: temps
TB	: thermorégulation
T_c	: température 'onset' de cristallisation
T_{cc}	: température 'onset' de cristallisation froide
T_d	: température 'onset' de décomposition
T_f	: température 'onset' de fusion
TfO^-	: anion triflate
T_g	: température de transition vitreuse
T_0	: paramètre ajustable de l'équation Vogel-Fülcher-Tammann (VFT)
TP	: piège froid
UCST	: température critique supérieure
V	: volume
VFT	: équation empirique de Vogel-Fülcher-Tammann
VG	: jauge Pirani
VI	: indice de viscosité (Viscosity index)
V_i	: vanne
VP	: pompe à vide
w_i	: fraction massique du composé (i) dans la phase liquide
X^-	: anion halogénure
x_i	: fraction molaire du composé (i) dans la phase liquide
y_i	: fraction molaire du composé (i) dans la phase gazeuse
Z	: coefficient de compressibilité

Lettres grecques

α	: coefficient volumique d'expansion thermique ; taux de charge
α_p	: coefficient de dilatation isobare
δ	: écart relatif
$\Delta_{\text{solv}}G$: énergie de Gibbs de solvatation
$\Delta_{\text{solv}}H$: enthalpie de solvatation
$\Delta_{\text{sol}}H$: enthalpie de solution
$\Delta_{\text{res}}H^\bullet$: enthalpie résiduelle dans la phase vapeur
$\Delta_{\text{res}}H^\infty$: enthalpie résiduelle dans la phase liquide
$\Delta_{\text{solv}}S$: entropie de solvatation
η	: viscosité dynamique
κ_T	: coefficient de compressibilité isotherme
μ	: potentiel chimique
ν	: viscosité cinématique
ρ	: masse volumique
σ	: incertitude
τ	: période de vibration
ϕ_i	: coefficient de fugacité du composé (i)

Caractères en indice

1	: solvant
2	: soluté
b	: bille
c	: critique
CE	: cellule d'équilibre
eq	: équilibre
ini	: initial
LB	: ligne de base
LI	: liquide ionique
liq	: liquide
M	: mélange
N	: fluide
sat	: saturation
sol	: solution
tot	: Total

Caractères en exposant

0	:	état standard
∞	:	à dilution infinie
c	:	critique
cal	:	calculé
exp	:	expérimental
liq	:	phase liquide
lit	:	données de la littérature
tot	:	total
vap	:	phase vapeur

ANNEXE

Annexe A. Caractérisation des liquides ioniques synthétisés par RMN et par analyse élémentaire – Thermogrammes par DSC

A.1. Caractérisation des liquides ioniques synthétisés par RMN

A.1.1. Liquide ionique $[C_8mim][BETf]$

Les spectres RMN du proton (1H , 300 MHz), du fluore (^{19}F , 282 MHz) et du carbone (^{13}C , 75 MHz) seront présentés uniquement sont présentés dans les Figures suivantes.

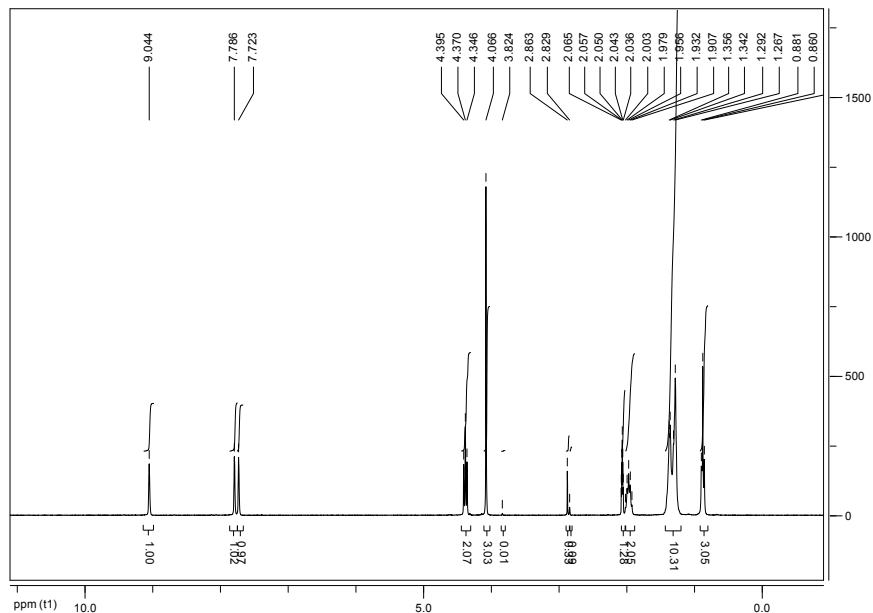


Figure A.1. Spectre 1H RMN (fréquence : 300 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ 9.04 (1H, s), 7.78 (1H, s), 7.72 (1H, s), 4.37 (2H, t, $J=7.3$ Hz), 4.07 (3H, s), 1.96 (2H, tt, $J=7.4$ et 14.4 Hz), 1.36-1.27 (10H, m), 0.86 (3H, t, $J=6.6$ Hz)

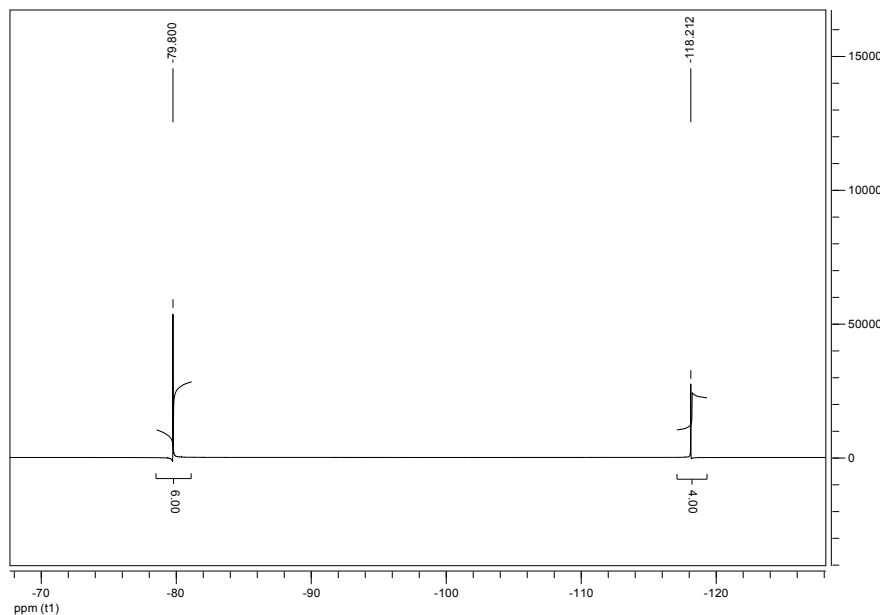


Figure A.2. Spectre ^{19}F RMN (fréquence : 282 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ -79.8 (6F, s, $-CF_3$), -118.2 (4F, s, $-CF_2$).

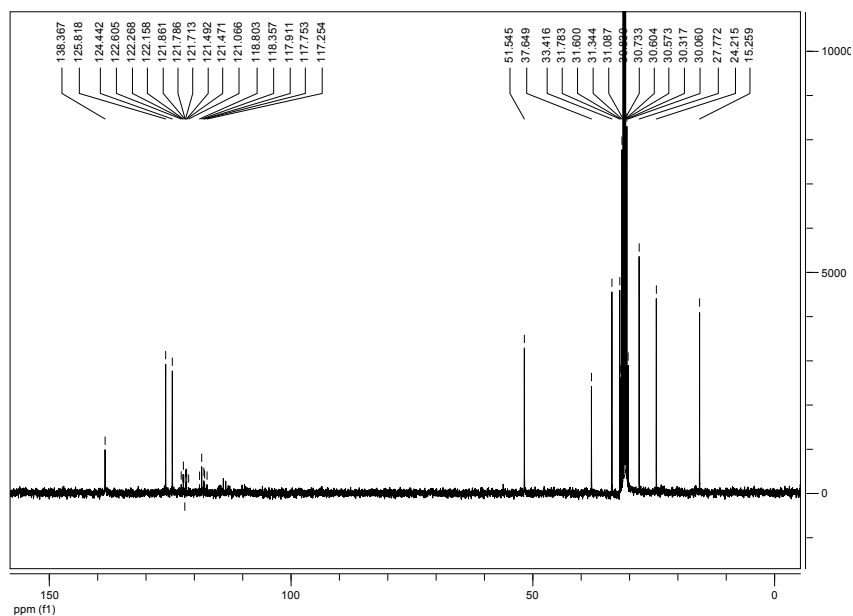


Figure A.3. Spectre ^{13}C RMN (fréquence : 75 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements : δ 138.4, 125.8, 124.4, 122.6-112.5 (m), 51.5, 37.6, 33.4, 31.8, 30.7, 30.6, 27.8, 24.2, 15.3

Tableau A.1. Signales de ^1H RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ (300 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	SCH_2	$\text{S}(\text{CH}_2)_4$	SCH_3
9.03	7.77	7.71	4.05	4.36, t	1.94, t	1.34-1.25, m	0.85, t
s, 1H	s, 1H	s, 1H	s, 3H	$J = 7.2$ 2H	$J = 7.2$ 2H	8H	$J = 7.0$ 3H

Tableau A.2. Signales de ^{13}C RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ (75.5 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	$\text{S}(\text{CH}_2)_5$	SCH_3	$(\text{CF}_2)_2$	$(\text{CF}_3)_2$
138.4	125.8	124.4	37.6	51.5	122.2 – 112.5	122.2	207.2	NC
				33.4				

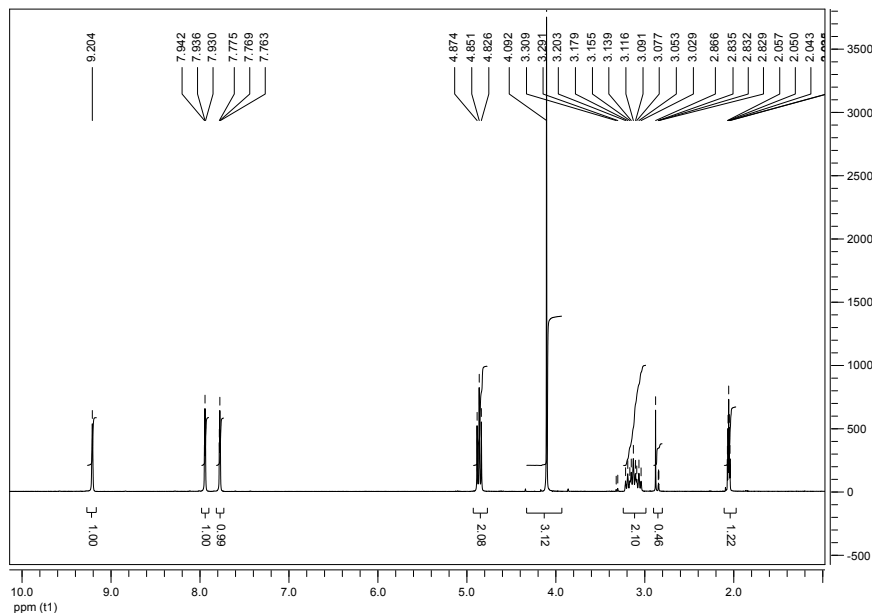
A.1.2. Liquide ionique $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$ 

Figure A.4. Spectre 1H RMN (fréquence : 300 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ 9.21 (1H, s), 7.94 (1H, t, $J=1.8$ Hz), 7.78 (1H, t, $J=1.8$ Hz), 4.86 (2H, t, $J=7.2$ Hz), 4.10 (3H, s), 3.12 (2H, tt, $J=7.2$ et 18.9 Hz)

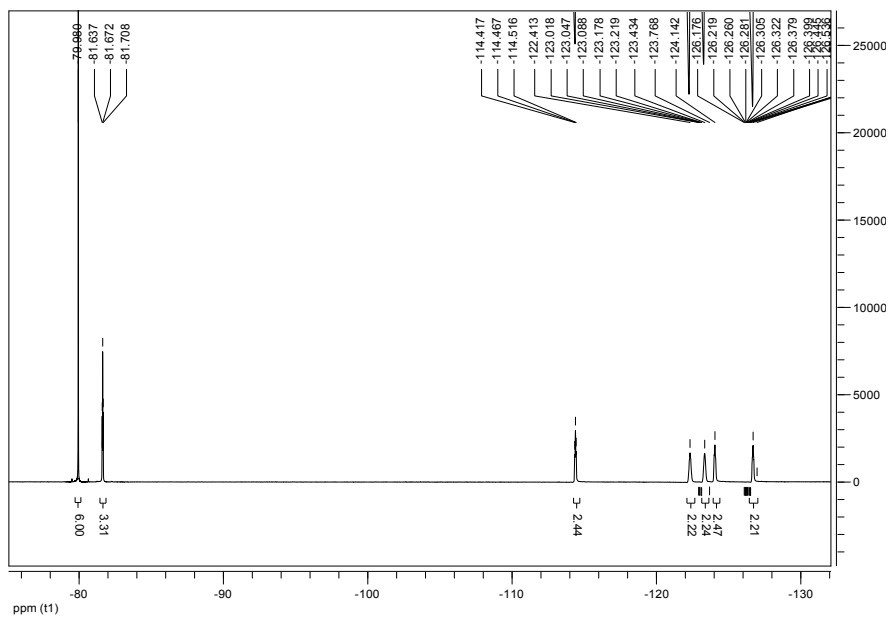


Figure A.5. Spectre ^{19}F RMN (fréquence : 282 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ -79.9 (6F, s, NTf_2), -81.7 (3F, t, $J=9.8$ Hz), -114.5 (2F, m), -122.4, -123.4, -124.1 (3x2F, m), -126.7 (2F, m)

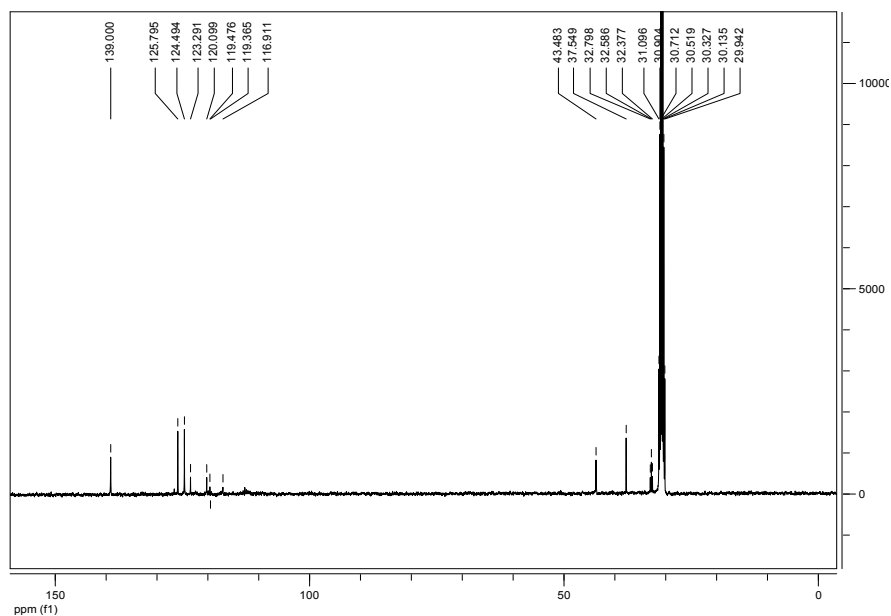


Figure A.6. Spectre ^{13}C RMN (fréquence : 75 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements : δ 139, 125.8, 124.5, 120.1 (q, $J=319.2$ Hz), 126.5-111.6 (m), 43.5 (t, $J=4.5$ Hz), 37.5, 32.6 (t, $J=20.9$ Hz)

Tableau A.3. Signales de ^1H RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (400 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	SCH_2CH_2
9.27	7.99, t	7.83, t	4.15	4.91, t	3.17, tt
s, 1H	$J = 1.8$ 1H	$J = 1.8$ 1H	s, 3H	$J = 7.2$ 2H	$J_1 = 7.2$, $J_2 = 18.9$ 2H

Tableau A.4. Signales de ^{13}C RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (100 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	$\text{S}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	$(\text{CF}_3)_2$
139.0	125.8	124.5	37.5	43.5	127.0 – 107.0	121.8
				32.5		

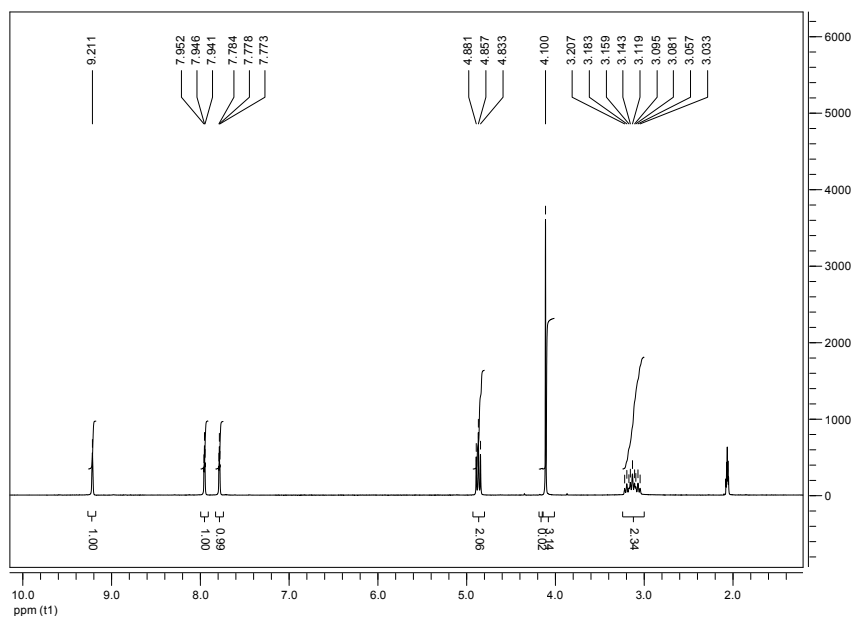
A.1.3. Liquide ionique $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ 

Figure A.7. Spectre 1H RMN (fréquence : 300 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ 9.21 (1H, s), 7.94 (1H, t, $J=1.8$ Hz), 7.78 (1H, t, $J=1.7$ Hz), 4.86 (2H, t, $J=7.2$ Hz), 4.10 (3H, s), 3.12 (2H, tt, $J=7.3$ et 18.9 Hz)

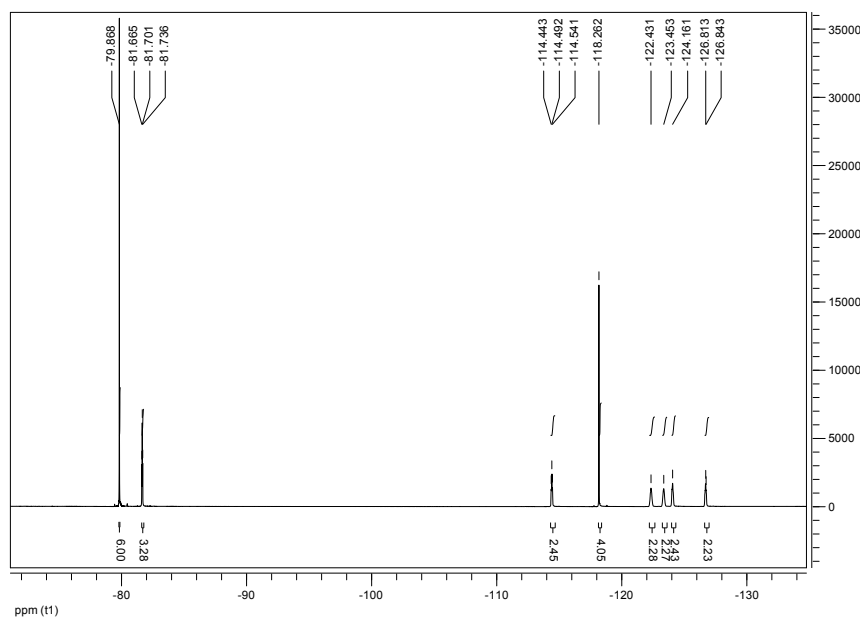


Figure A.8. Spectre ^{19}F RMN (fréquence : 282 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements :

δ -79.9 (6F, s, BETI), -81.8 (3F, t, $J=10.1$ Hz), -114.5 (2F, t, $J=14.0$), -118.3- (4F, s, BETI), -122.4, -123.5 et -124.2 (3x2F, m), -126,8 (2F, m)

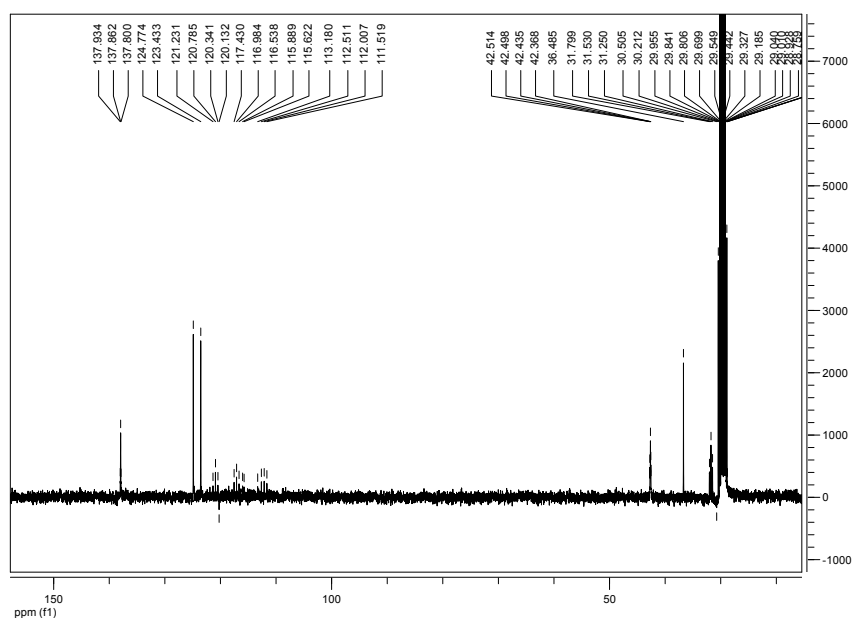


Figure A.9. Spectre ^{13}C RMN (fréquence : 75 MHz, solvant : CD_3COCD_3). Déplacements : δ 137.8, 124.7, 123.3, 123.1-108.5 (m), 42.3 (t, $J=5.0$ Hz), 36.3, 31.4 (t, $J=21.0$ Hz)

Tableau A.5. Signales de ^1H RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ (300 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	SCH_2
9.21	7.95, t	7.78, t	4.10	4.86, t	3.12, tt
s, 1H	$J = 1.8$ 1H	$J = 1.7$ 1H	s, 3H	$J = 7.2$ 2H	$J_1 = 7.3,$ $J_2 = 19.1$ 2H

Tableau A.6. Signales de ^{13}C RMN obtenus pour le $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ (100 MHz, CD_3COCD_3).

H(2)	H(5)	H(4)	NCH_3	SCH_2	$\text{S}(\text{CF}_2)_5$	SCF_3	$(\text{CF}_2)_2$	$(\text{CF}_3)_2$
137.8	124.7	123.3	36.3	42.3	123.1 – 108.5	122.2	207.6	NC
				31.4				

A.2. Analyse élémentaire des liquides ioniques synthétisés

Tableau A.7. Analyse élémentaire des liquides ioniques synthétisés

Liquide ionique	Elément				
	F	C	H	N	S
[C ₈ mim][BETI] ^a					
Calculée		33.39	4.03	7.30	11.14
Trouvée		33.48	3.91	7.35	11.02
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂] ^b					
Calculée	50.89	23.70	1.42	5.92	
Trouvée	50.88	24.00	1.58	5.94	
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI] ^a					
Calculée		23.51	1.22	5.36	7.09
Trouvée		23.74	1.25	5.19	7.92

^a : analyse effectuée au QUILL (Belfast)

^b : analyse effectuée au service centrale d'analyse de CNRS (Lyon)

A.3. Thermogrammes par DSC

A.3.1. Liquide ionique $[C_6mim][eFAP]$

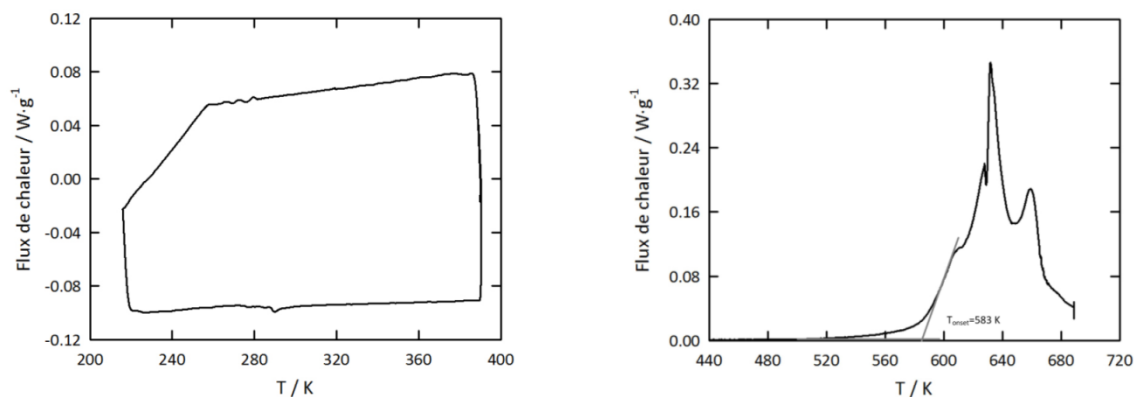


Figure A.10. Thermogramme obtenue par DSC pour la détermination des températures de transition solide-liquide (gauche, vitesse de balayage de 5 K/min) et pour la détermination de la température de décomposition (T_d) (droite, vitesse de balayage 2 K/min). $T_d = 583$ K

A.3.2.. Liquide ionique $[C_8mim][C_4F_9SO_3]$

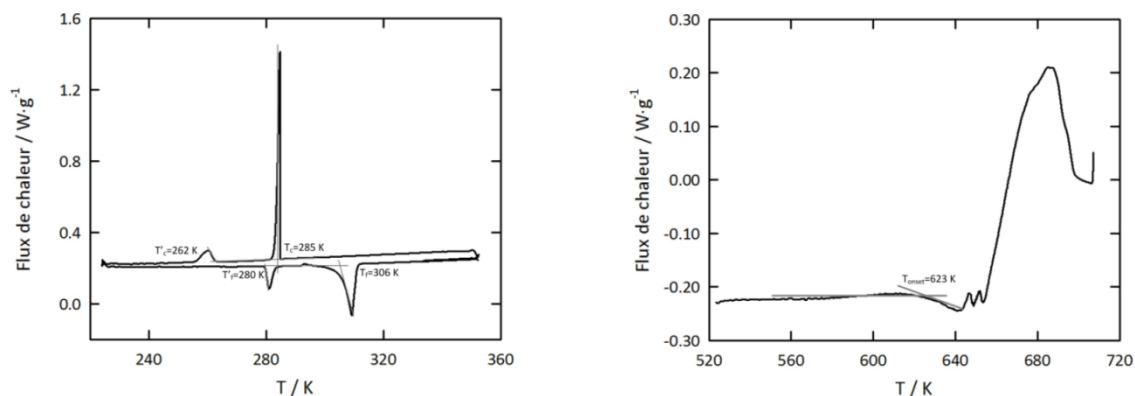


Figure A.11. Thermogramme du DSC pour la détermination des températures de transition de phases (figure de gauche, vitesse de balayage de 2 K/min) et pour la détermination de la température de décomposition (T_d) (figure de droite, vitesse de balayage 2 K/min). $T_f = 306$ K, $T_c = 285$ K, $T'_f = 280$ K, $T'_c = 262$ K, $T_d = 623$ K

Remarque : Dans la Figure A.11 de gauche, nous observons l'apparition de deux autres pics, indiqués par T'_f et T'_c à 280 K et 262 K. Ces deux pics sont énergétiquement du même ordre entre eux (environ $8 J \cdot g^{-1}$) et comparés avec les pics correspondant à T_f et T_c sont environ 4.5 fois plus faibles.

L'explication probable pour ces deux pics (T_f' et T_c') porte sur la formation de deux réseaux cristallographiques différents co-existants, qui correspondent à une co-cristallisation du liquide ionique avec une impureté, probablement avec de trace d'eau. Les pics T_f' et T_c'

A.3.3. Liquide ionique $[C_8mim][BETf]$

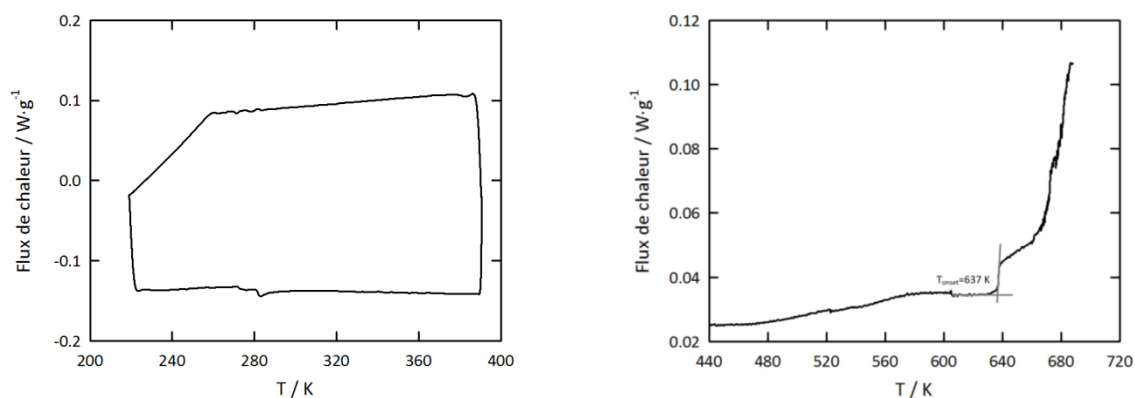


Figure A.12. Thermogramme du DSC pour la détermination des températures de transition de phases (figure de gauche, vitesse de balayage de 5 K/min) et pour la détermination de la température de décomposition (T_d) (figure de droite, vitesse de balayage 2 K/min). $T_d = 637$ K

A.3.4. Liquide ionique $[C_8H_4F_{13}mim][NTf_2]$

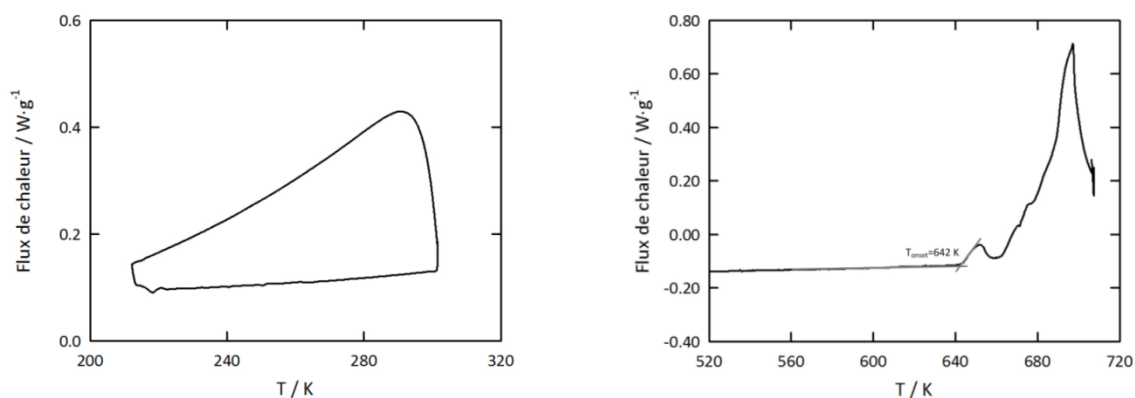


Figure A.13. Thermogramme du DSC pour la détermination des températures de transition de phases (figure de gauche, vitesse de balayage de 10 K/min) et pour la détermination de la température de décomposition (T_d) (figure de droite, vitesse de balayage 1 K/min). $T_d = 642$ K

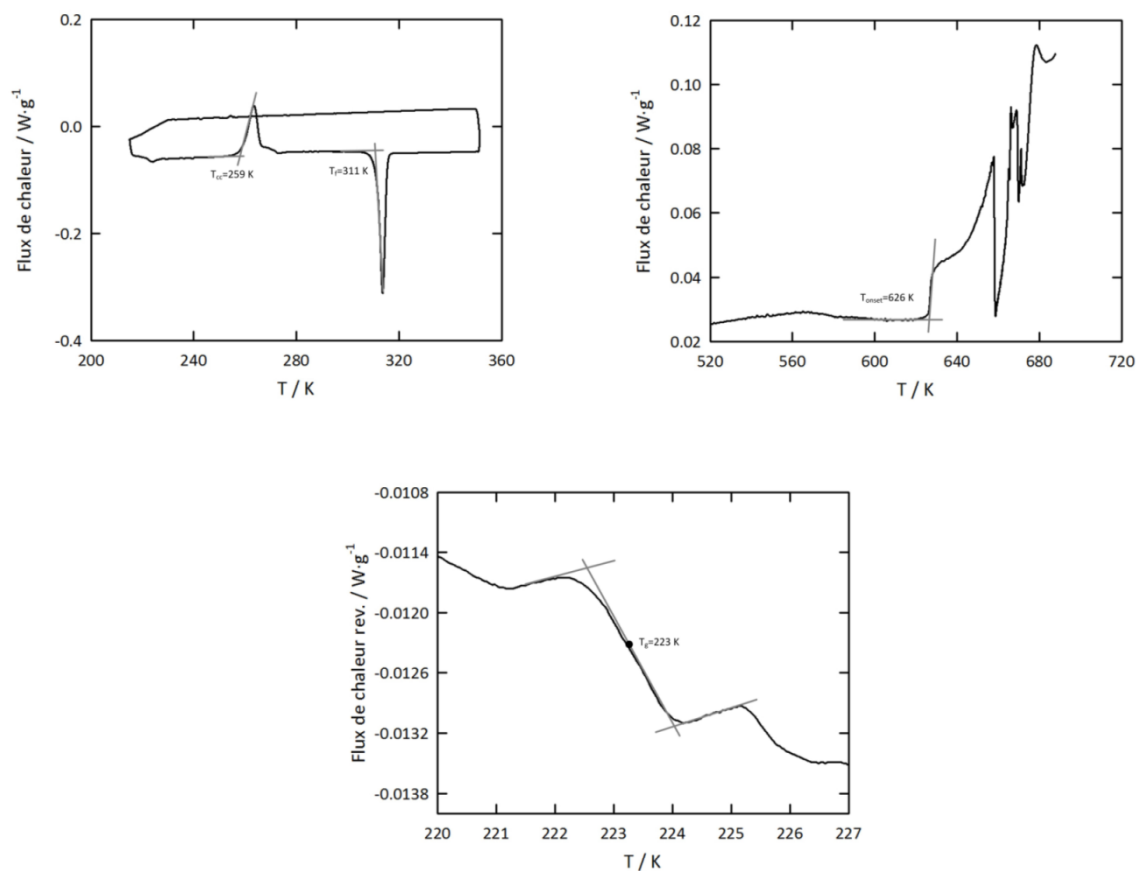
A.3.5. Liquide ionique $[C_8H_4F_{13}mim][BETI]$ 

Figure A.14. Thermogramme du DSC pour la détermination des températures de transition de phases (figure de gauche en haut, vitesse de balayage de 2 K/min), pour la détermination de la température de décomposition (T_d) (figure de droite en haut, vitesse de balayage 2 K/min) et pour la détermination de la température de transition vitreuse (T_g) (figure de milieu en bas, vitesse de balayage 2 K/min, amplitude 0.5 K, période 40 seconds). $T_f = 311$ K, $T_{cc} = 259$ K, $T_g = 223$ K, $T_d = 626$ K

Annexe B. Données expérimentales de miscibilité liquide ionique-eau

Tableau B.1. Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 303.40 K		[C ₆ mim][eFAP]			
0.914	0.001	41	1	43	+4
0.899	0.001	40	1	43	+7
0.898	0.002	40	1	43	+7
0.884	0.002	40	1	43	+7
0.881	0.003	40	1	43	+7
0.875	0.005	41	1	43	+4
0.858	0.007	40	1	43	+7
0.840	0.008	40	1	43	+7
0.832	0.002	41	1	43	+5
0.827	0.003	40	1	43	+7
0.815	0.005	40	1	43	+7
0.789	0.008	40	1	43	+8
0.751	0.001	40	1	43	+7
0.733	0.002	40	1	43	+7
0.715	0.002	40	1	43	+7
0.698	0.003	40	1	43	+8
0.611	0.004	39	1	43	+10
0.571	0.006	39	1	43	+10
0.530	0.008	39	1	43	+11
0.486	0.008	38	1	43	+13
0.386	0.001	36	1	43	+19
0.260	0.001	29	1	43	+48
0.161	0.002	20	1	43	+114
0.101	0.002	9	1	43	+376
0.098	0.003	18	1	43	+138
0.083	0.005	14	1	43	+206
0.072	0.008	18	1	43	+140

Tableau B.1 (Suite). Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K		[C ₆ mim][eFAP]			
0.926	0.001	77	1	83	+7
0.883	0.001	77	1	83	+7
0.878	0.001	80	1	82	+3
0.853	0.002	77	1	83	+7
0.843	0.002	77	1	83	+8
0.820	0.002	77	1	82	+7
0.781	0.003	77	1	83	+8
0.777	0.003	77	1	83	+7
0.734	0.003	76	1	83	+9
0.668	0.004	77	1	83	+8
0.631	0.004	77	1	83	+7
0.564	0.005	75	1	83	+10
0.430	0.006	68	1	83	+22
0.139	0.008	39	1	83	+112
0.134	0.008	44	1	83	+88
0.103	0.008	33	1	83	+151
0.077	0.008	20	1	83	+313
0.068	0.008	16	1	83	+417

Tableau B.2. Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 303.40 K				[C ₈ mim][BETI]	
0.920	0.001	50	1	44	-13
0.918	0.001	49	1	44	-11
0.917	0.001	49	1	43	-11
0.915	0.001	48	1	44	-9
0.914	0.001	48	1	44	-9
0.913	0.001	47	1	43	-7
0.910	0.001	47	1	44	-7
0.892	0.001	45	1	43	-3
0.888	0.001	45	1	44	-3
0.884	0.001	44	1	44	-1
0.879	0.001	44	1	44	-1
0.872	0.001	44	1	43	-1
0.867	0.001	48	1	44	-8
0.863	0.001	47	1	43	-8
0.862	0.001	44	1	44	+0
0.855	0.001	47	1	43	-8
0.852	0.001	43	1	44	+1
0.848	0.001	46	1	43	-6
0.840	0.001	45	1	44	-3
0.836	0.001	43	1	44	+1
0.830	0.001	45	1	43	-3
0.823	0.001	41	1	43	+5
0.818	0.001	44	1	43	-1
0.810	0.001	43	1	44	+2
0.799	0.002	44	1	43	-2
0.799	0.002	41	1	43	+5
0.789	0.002	44	1	44	-1
0.775	0.002	43	1	43	+2
0.774	0.002	43	1	43	1
0.773	0.002	44	1	43	-2
0.761	0.002	41	1	43	+5
0.755	0.002	44	1	43	-1
0.744	0.002	43	1	43	+1
0.726	0.002	43	1	43	+1
0.710	0.002	43	1	43	+1

Tableau B.2 (Suite). Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 303.40 K		[C ₈ mim][BETI]			
0.709	0.002	42	1	44	+4
0.703	0.002	41	1	43	+5
0.695	0.002	43	1	43	+1
0.654	0.002	42	1	43	+3
0.640	0.002	43	1	43	+1
0.616	0.003	41	1	44	+7
0.615	0.003	40	1	43	+8
0.580	0.003	42	1	43	+3
0.565	0.003	42	1	43	+3
0.489	0.003	39	1	43	+10
0.475	0.003	41	1	43	+6
0.419	0.004	38	1	44	+15
0.384	0.004	38	1	43	+14
0.333	0.004	38	1	44	+15
0.317	0.004	35	1	43	+23
0.248	0.004	30	1	43	+45
0.221	0.005	32	1	43	+35
0.162	0.005	22	1	43	+95
0.151	0.005	24	1	44	+82
0.150	0.005	25	1	43	+73
0.127	0.005	21	1	43	+107
0.119	0.005	15	1	43	+190
0.116	0.005	14	1	43	+209
0.095	0.005	16	1	44	+172
0.082	0.005	11	1	43	+295

Tableau B.2 (Suite). Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K		[C ₈ mim][BETI]			
0.903	0.001	87	1	84	-3
0.838	0.001	86	1	84	-2
0.836	0.001	79	1	83	+5
0.828	0.001	85	1	84	-1
0.824	0.001	89	1	84	-6
0.814	0.001	84	1	84	+1
0.801	0.001	83	1	84	+1
0.794	0.002	79	1	86	+9
0.790	0.002	88	1	84	-4
0.775	0.002	85	1	84	-1
0.774	0.002	83	1	86	+4
0.761	0.002	83	1	84	+1
0.756	0.002	85	1	83	-2
0.731	0.002	81	1	84	+4
0.729	0.002	84	1	83	-1
0.729	0.002	79	1	83	+5
0.710	0.002	83	1	84	+2
0.703	0.002	83	1	84	+1
0.667	0.002	81	1	85	+4
0.666	0.002	81	1	84	+4
0.657	0.002	82	1	83	+2
0.634	0.003	78	1	84	+8
0.599	0.003	79	1	84	+7
0.593	0.003	81	1	83	+3
0.588	0.003	81	1	85	+5
0.508	0.003	81	1	84	+3
0.461	0.003	80	1	84	+5
0.404	0.004	71	1	84	+19
0.392	0.004	69	1	84	+21
0.320	0.004	71	1	83	+17
0.277	0.004	57	1	84	+48
0.229	0.005	47	1	83	+77
0.197	0.005	52	1	82	+58
0.192	0.005	49	1	84	+72
0.187	0.005	58	1	85	+46

Tableau B.2 (Suite). Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K				[C ₈ mim][BETI]	
0.170	0.005	28	1	84	+199
0.111	0.005	35	1	82	+135
0.110	0.005	31	1	84	+169
0.109	0.005	39	1	84	+116

Tableau B.3. Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 303.40 K				[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	
0.940	0.001	43	1	43	+2
0.933	0.001	42	1	43	+3
0.920	0.001	42	1	43	+3
0.907	0.001	42	1	44	+4
0.898	0.001	42	1	44	+4
0.887	0.001	42	1	43	+3
0.885	0.001	42	1	44	+4
0.878	0.001	42	1	43	+3
0.865	0.001	43	1	43	+2
0.862	0.001	42	1	43	+3
0.838	0.001	42	1	44	+4
0.806	0.001	42	1	43	+3
0.801	0.001	42	1	43	+3
0.789	0.001	42	1	43	+3
0.772	0.002	42	1	43	+3
0.763	0.002	42	1	43	+3
0.761	0.002	42	1	44	+4
0.728	0.002	42	1	43	+4
0.694	0.002	42	1	44	+4
0.680	0.002	42	1	43	+3
0.650	0.002	43	1	43	+1
0.562	0.003	41	1	44	+6
0.499	0.003	41	1	43	+5
0.291	0.004	32	1	43	+35
0.260	0.004	33	1	43	+32
0.257	0.004	30	1	44	+45
0.188	0.004	23	1	43	+89
0.184	0.004	18	1	44	+143
0.176	0.004	23	1	43	+89
0.142	0.004	16	1	43	+172
0.134	0.005	12	1	44	+266
0.125	0.005	16	1	43	+169
0.120	0.005	7	1	44	+527
0.104	0.005	11	1	43	+293
0.081	0.005	7	1	43	+515

Tableau B.3 (Suite). Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K		[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
0.931	0.001	84	1	84	-1
0.809	0.001	84	1	82	-2
0.794	0.001	84	1	84	-1
0.780	0.001	84	1	84	-1
0.763	0.001	83	1	84	+1
0.747	0.001	84	1	84	+0
0.738	0.001	83	1	84	+1
0.719	0.002	83	1	84	+1
0.697	0.002	82	1	84	+2
0.687	0.002	83	1	84	+1
0.646	0.002	82	1	84	+2
0.640	0.002	82	1	84	+3
0.573	0.002	80	1	83	+4
0.551	0.002	80	1	83	+3
0.474	0.003	78	1	84	+7
0.384	0.003	74	1	83	+12
0.286	0.003	58	1	84	+45
0.246	0.004	53	1	83	+57
0.206	0.004	43	1	84	+94
0.179	0.004	35	1	83	+136
0.167	0.004	32	1	84	+162
0.151	0.004	24	1	84	+249
0.131	0.004	25	1	83	+232
0.114	0.004	17	1	83	+388

Tableau B.4. Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K		[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]			
0.946	0.001	79	1	82	+4
0.926	0.001	78	1	83	+6
0.912	0.001	78	1	82	+6
0.900	0.001	78	1	82	+6
0.874	0.002	78	1	83	+6
0.866	0.002	86	1	82	-4
0.862	0.002	77	1	83	+7
0.851	0.002	80	1	83	+4
0.835	0.002	79	1	83	+5
0.818	0.002	78	1	83	+6
0.814	0.002	77	1	82	+7
0.763	0.003	78	1	84	+7
0.750	0.003	76	1	83	+9
0.738	0.003	76	1	83	+9
0.667	0.004	72	1	83	+15
0.649	0.004	71	1	84	+18
0.643	0.004	76	1	83	+9
0.572	0.005	71	1	83	+16
0.538	0.005	75	1	84	+12
0.506	0.005	73	1	83	+13
0.456	0.006	68	1	82	+21
0.323	0.007	53	1	83	+56
0.235	0.008	44	1	83	+88
0.201	0.008	36	1	82	+129
0.188	0.008	44	1	84	+90
0.130	0.009	19	1	82	+334
0.117	0.009	25	1	83	+231
0.063	0.009	24	1	84	+249

Tableau B.5. Valeurs expérimentales de la pression de vapeur saturante de mélanges liquide ionique-eau en fonction de la fraction molaire de l'eau. δ correspond à la déviation relative entre $p_{\text{sat}}^{\text{cal}}$ et $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$

x_2	δ_{x_2}	$p_{\text{sat}}^{\text{exp}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta_{p_{\text{sat}}^{\text{exp}}} / 10^2 \text{Pa}$	$p_{\text{sat}}^{\text{cal}} / 10^2 \text{Pa}$	$\delta / \%$
T = 315.10 K		[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]			
0.916	0.001	77	1	82	+7
0.913	0.001	77	1	82	+7
0.897	0.001	77	1	82	+7
0.884	0.001	77	1	83	+7
0.852	0.001	77	1	83	+7
0.831	0.001	77	1	83	+8
0.819	0.001	77	1	82	+7
0.799	0.002	77	1	83	+7
0.776	0.002	77	1	82	+7
0.754	0.002	76	1	83	+9
0.702	0.002	73	1	83	+13
0.700	0.002	72	1	83	+15
0.644	0.003	69	1	83	+20
0.641	0.003	69	1	83	+20
0.594	0.003	63	1	82	+31
0.583	0.003	63	1	82	+31
0.523	0.003	58	1	82	+42
0.520	0.003	57	1	82	+45
0.475	0.004	53	1	82	+56
0.468	0.004	51	1	83	+62
0.428	0.004	48	1	83	+72
0.407	0.004	46	1	82	+79
0.395	0.004	44	1	83	+88
0.372	0.004	41	1	82	+101
0.350	0.004	39	1	82	+111
0.335	0.004	36	1	82	+129
0.302	0.004	35	1	82	+136
0.298	0.004	32	1	82	+157
0.277	0.005	31	1	82	+166
0.262	0.005	28	1	82	+194
0.242	0.005	27	1	83	+206
0.235	0.005	24	1	83	+244
0.210	0.005	24	1	82	+243
0.205	0.005	21	1	82	+293
0.184	0.005	21	1	83	+293

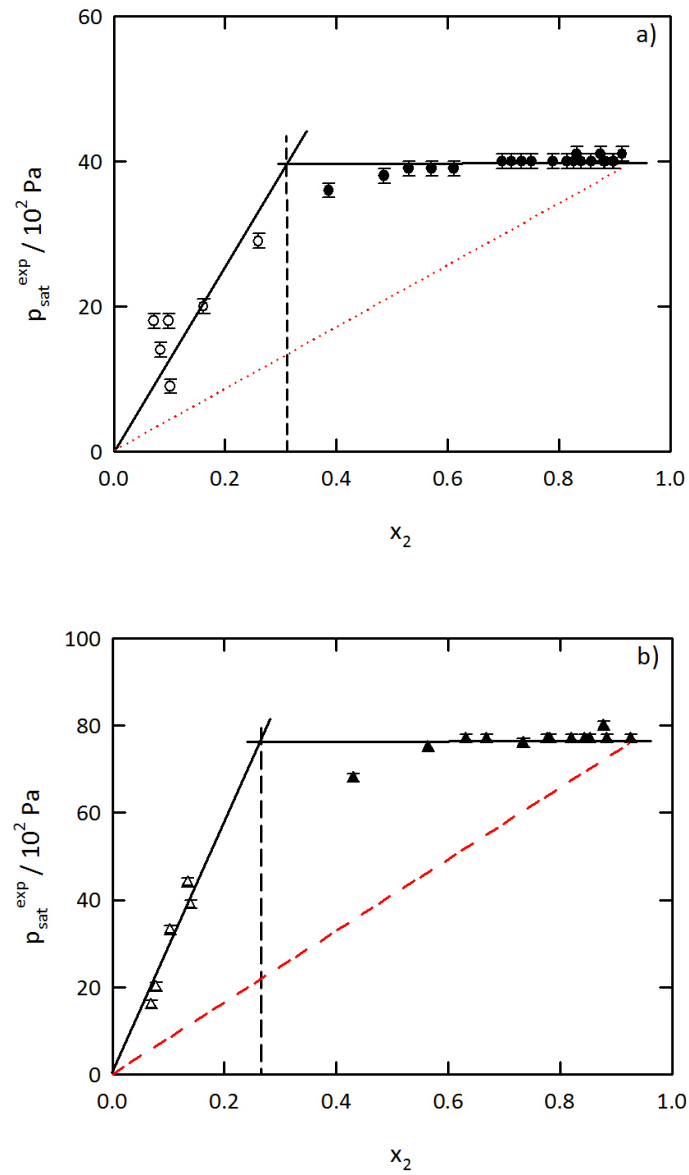


Figure B.1. Pression de vapeur saturante, $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$, du mélange $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$ -eau en fonction de la composition, exprimée en fraction molaire de l'eau, x_2 . a) : 303.40 K; b) : 315.10 K. Les intersections correspondent aux solubilités de l'eau (x_{eau}) dans le liquide ionique et les lignes rouges en pointillées à la loi de Raoult.

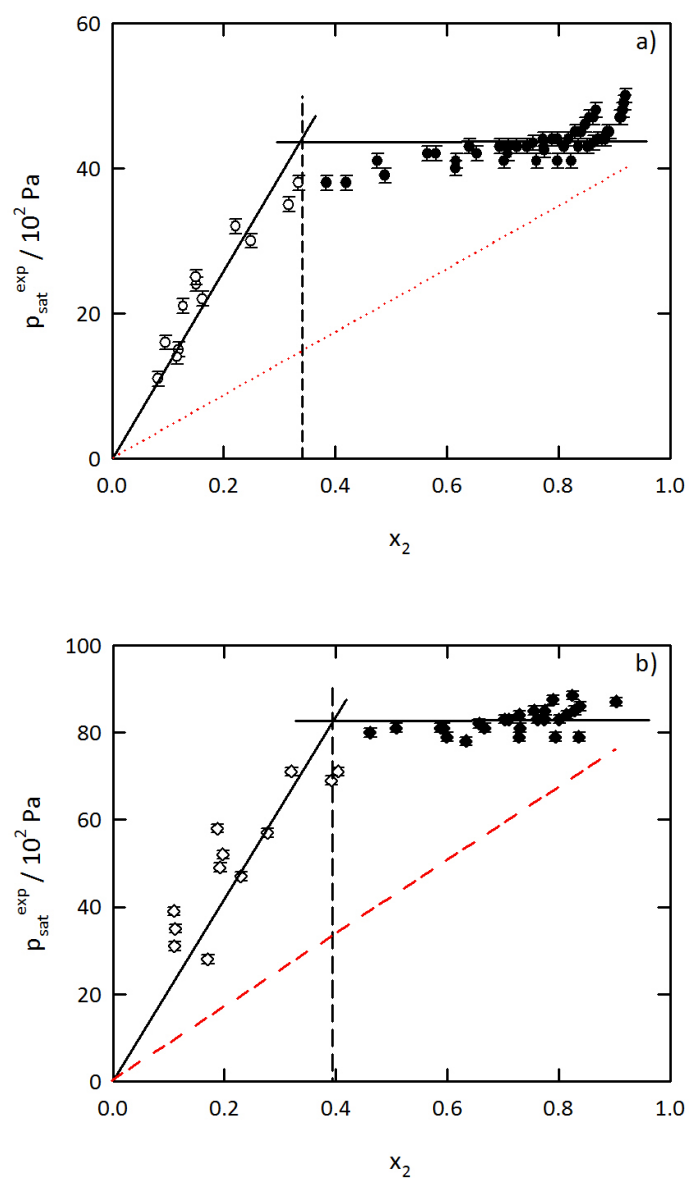


Figure B.2. Pression de vapeur saturante, $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$, du mélange $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$ -eau en fonction de la composition, exprimée en fraction molaire de l'eau, x_2 . a) : 303.40 K ; b) : 315.10 K . Les intersections correspondent aux solubilités de l'eau (x_{eau}) dans le liquide ionique et les lignes rouges en pointillées à la loi de Raoult.

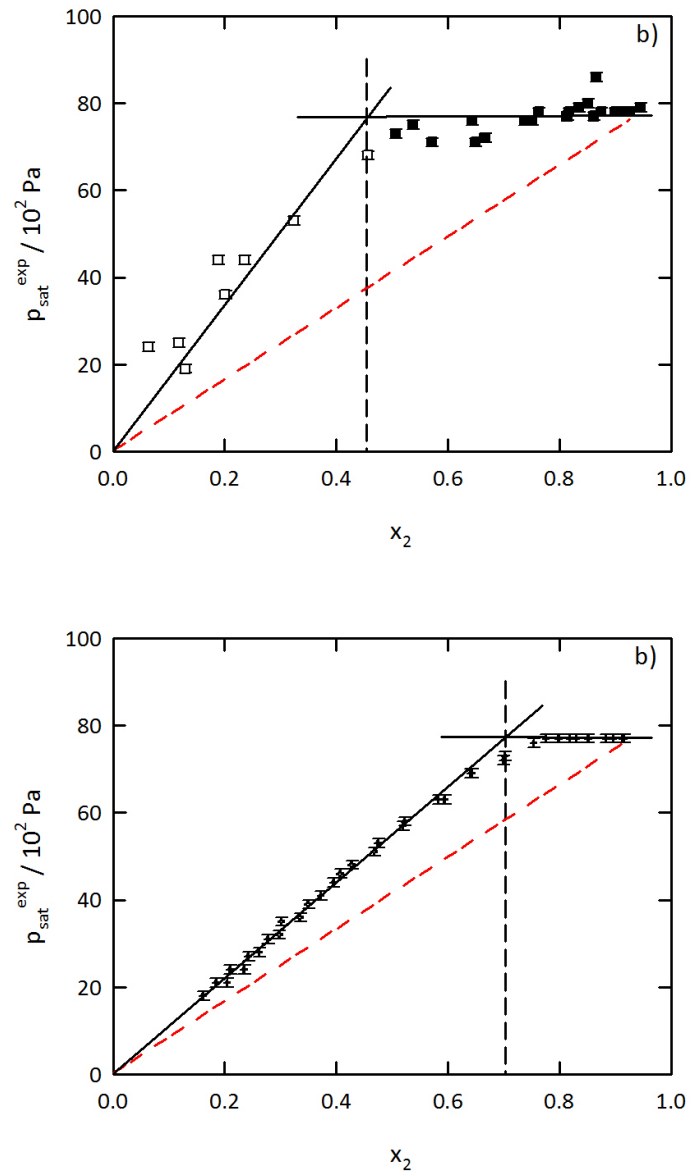


Figure B.3. Pression de vapeur saturante, $p_{\text{sat}}^{\text{exp}}$, du mélange [C₈H₄F₁₃mim][BETI]-eau (graphe de haut) et [C₈mim][C₄F₉SO₃]-eau (graphe de bas) en fonction de la composition, exprimée en fraction molaire de l'eau, x_2 à 315.10 K. Les intersections correspondent aux solubilités de l'eau (x_{eau}) dans le liquide ionique et les lignes rouges en pointillées à la loi de Raoult.

Annexe C. Etalonnage du densimètre – Constantes de calibration en fonction de température et de pression

Tableau C.1. Constantes A ($\pm 0.1\%$) et B ($\pm 0.1\%$) de calibration du densimètre en fonction de la température et de la pression

A / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ms}^{-2}$												
p / MPa												
T / K	0.1	0.25	0.5	0.75	1	2.5	5	7.5	10	15	20	25
283.15	602.3	602.3	602.3	602.2	602.3	602.1	602.1	602.0	602.0	601.9	601.8	601.6
293.15	600.5	600.5	600.5	600.4	600.5	600.4	600.4	600.3	600.3	600.2	600.0	599.8
303.15	598.7	598.7	598.7	598.7	598.7	598.6	598.6	598.5	598.5	598.4	598.3	598.1
313.15	597.0	596.9	596.9	596.9	596.9	596.9	596.9	596.8	596.7	596.6	596.5	596.3
323.15	595.2	595.1	595.1	595.1	595.2	595.1	595.1	595.0	595.0	594.9	594.7	594.6
333.15	593.4	593.4	593.3	593.3	593.4	593.4	593.3	593.3	593.2	593.1	593.0	592.8
343.15	591.6	591.6	591.6	591.5	591.6	591.6	591.6	591.5	591.4	591.3	591.2	591.1
353.15	589.8	589.8	589.8	589.7	589.8	589.9	589.8	589.8	589.7	589.6	589.5	589.3
B / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$												
T / K	0.1	0.25	0.5	0.75	1	2.5	5	7.5	10	15	20	25
283.15	-8997.8	-8997.1	-8997.3	-8996.4	-8997.1	-8995.2	-8995.1	-8993.5	-8993.9	-8992.6	-8990.7	-8988.0
293.15	-8995.0	-8994.4	-8994.5	-8993.6	-8994.5	-8992.9	-8992.8	-8991.3	-8991.5	-8990.2	-8988.3	-8985.7
303.15	-8992.2	-8991.6	-8991.6	-8990.8	-8991.8	-8990.7	-8990.5	-8989.0	-8989.0	-8987.7	-8986.0	-8983.4
313.15	-8989.3	-8988.9	-8988.7	-8988.0	-8989.1	-8988.5	-8988.2	-8986.8	-8986.6	-8985.3	-8983.6	-8981.2
323.15	-8986.5	-8986.2	-8985.9	-8985.2	-8986.4	-8986.2	-8985.9	-8984.5	-8984.2	-8982.9	-8981.2	-8978.9
333.15	-8983.7	-8983.5	-8983.0	-8982.5	-8983.7	-8984.0	-8983.5	-8982.3	-8981.7	-8980.4	-8978.9	-8976.6
343.15	-8980.8	-8980.7	-8980.2	-8979.7	-8981.0	-8981.7	-8981.2	-8980.0	-8979.3	-8978.0	-8976.5	-8974.4
353.15	-8978.0	-8978.0	-8977.3	-8976.9	-8978.4	-8979.5	-8978.9	-8977.8	-8976.8	-8975.6	-8974.1	-8972.1

Annexe D. Données volumétriques expérimentales des liquides ioniques

D.1. Résultats des masses volumiques en fonction de T et de p

Tableau D.1. Masses volumiques expérimentales et calculées par l'équation de Tait, en fonction de la température et de la pression et déviations relatives entre les valeurs expérimentales et calculées

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₂ mim][eFAP]			
p = 0.101 MPa			
293.14	1713.4	1713.3	-0.003
303.16	1701.3	1701.3	-0.003
313.15	1689.4	1689.4	+0.001
323.16	1677.5	1677.6	+0.004
333.18	1665.6	1665.8	+0.011
343.18	1653.9	1654.1	+0.012
p = 0.500 MPa			
293.13	1713.7	1713.7	+0.000
303.17	1701.7	1701.7	-0.003
313.17	1689.8	1689.8	+0.000
323.14	1678.1	1678.0	-0.007
333.17	1666.2	1666.2	-0.001
343.13	1654.7	1654.6	-0.007
p = 1.001 MPa			
293.13	1714.2	1714.1	-0.003
303.18	1702.2	1702.1	-0.004
313.18	1690.3	1690.2	+0.000
323.13	1678.6	1678.5	-0.006
333.18	1666.7	1666.7	+0.001
343.14	1655.2	1655.1	-0.003
p = 2.500 MPa			
293.14	1715.4	1715.5	+0.003
303.18	1703.4	1703.5	+0.007
313.18	1691.7	1691.7	+0.002
323.15	1680.1	1680.0	-0.004
333.18	1668.2	1668.3	+0.003
343.16	1656.8	1656.7	-0.003

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.000 \text{ MPa}$			
293.14	1717.7	1717.7	+0.003
303.19	1705.7	1705.8	+0.005
313.17	1694.1	1694.1	+0.002
323.14	1682.6	1682.5	-0.005
333.18	1670.8	1670.9	+0.003
343.13	1659.5	1659.4	-0.004
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
293.14	1722.0	1722.0	+0.000
303.22	1710.2	1710.3	+0.004
313.18	1698.7	1698.8	+0.001
323.13	1687.4	1687.3	-0.005
333.18	1675.8	1675.9	+0.004
343.14	1664.7	1664.7	-0.002
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
293.13	1726.3	1726.3	+0.000
303.19	1714.7	1714.7	+0.002
313.17	1703.3	1703.3	+0.001
323.14	1692.1	1692.0	-0.005
333.19	1680.7	1680.8	+0.004
343.13	1669.8	1669.7	-0.002
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
293.13	1730.4	1730.4	-0.001
303.18	1719.0	1719.0	+0.001
313.16	1707.7	1707.7	+0.000
323.13	1696.7	1696.6	-0.005
333.17	1685.4	1685.5	+0.004
343.13	1674.6	1674.6	-0.001
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
293.13	1734.5	1734.4	-0.003
303.19	1723.1	1723.1	+0.001
313.17	1712.0	1712.0	+0.000
323.13	1701.1	1701.0	-0.004
333.18	1690.0	1690.1	+0.005
343.13	1679.4	1679.4	+0.001

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₆ mim][eFAP]			
p = 0.103 MPa			
293.16	1556.1 (1555.5)	1556.1	+0.001
303.18	1544.9 (1544.4)	1545.0	+0.004
313.17	1534.1 (1533.7)	1534.0	-0.007
323.17	1523.1 (1522.8)	1523.2	+0.009
333.19	1512.6 1512.3)	1512.5	-0.004
343.19	1502.0 (1501.8)	1502.0	+0.000
p = 0.253 MPa			
293.17	1556.3	1556.3	-0.003
303.18	1545.1	1545.1	+0.004
313.18	1534.2	1534.1	-0.005
323.16	1523.2	1523.4	+0.008
333.19	1512.8	1512.7	-0.005
343.18	1502.2	1502.2	-0.001
p = 0.500 MPa			
293.16	1556.6	1556.5	-0.004
303.17	1545.3	1545.4	+0.002
313.19	1534.4	1534.4	-0.004
323.14	1523.5	1523.6	+0.007
333.19	1513.0	1513.0	+0.000
343.18	1502.4	1502.5	+0.004
p = 1.002 MPa			
293.17	1557.0	1556.9	-0.004
303.18	1545.8	1545.8	-0.001
313.19	1535.0	1534.9	-0.007
323.15	1524.1	1524.1	+0.004
333.19	1513.5	1513.5	-0.004
343.18	1503.0	1503.0	-0.001
p = 2.500 MPa			
293.18	1558.1	1558.3	+0.012
303.18	1547.2	1547.2	+0.000
313.19	1536.4	1536.3	-0.006
323.15	1525.6	1525.6	+0.004
333.19	1515.1	1515.0	-0.002
343.18	1504.7	1504.7	-0.001

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.001 \text{ MPa}$			
293.16	1560.6	1560.5	-0.002
303.18	1549.5	1549.5	-0.001
313.19	1538.8	1538.7	-0.006
323.19	1528.0	1528.1	+0.005
333.19	1517.7	1517.6	-0.004
343.16	1507.4	1507.4	-0.002
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
293.16	1564.8	1564.8	+0.000
303.18	1554.0	1554.0	+0.001
313.19	1543.3	1543.3	-0.001
323.19	1532.8	1532.9	+0.007
333.19	1522.6	1522.6	-0.002
343.15	1512.6	1512.6	+0.001
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
293.16	1569.0	1569.0	+0.000
303.18	1558.3	1558.3	-0.001
313.19	1547.8	1547.8	-0.001
323.19	1537.4	1537.5	+0.006
333.19	1527.4	1527.4	-0.002
343.14	1517.6	1517.6	+0.001
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
293.16	1573.1	1573.1	+0.000
303.18	1562.5	1562.5	-0.003
313.19	1552.2	1552.1	-0.004
323.19	1541.9	1542.0	+0.005
333.19	1532.1	1532.0	-0.004
343.13	1522.4	1522.4	+0.000
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
293.16	1577.0	1577.0	+0.002
303.19	1566.5	1566.5	-0.001
313.18	1556.4	1556.3	-0.003
323.19	1546.2	1546.3	+0.006
333.18	1536.6	1536.5	-0.003
343.13	1527.0	1527.0	+0.001

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₈ mim][NTf ₂]			
p = 0.102 MPa			
293.22	1324.2 (1323.7)	1324.3	+0.003
303.19	1315.3 (1314.8)	1315.2	-0.005
313.25	1306.3 (1305.9)	1306.2	-0.002
323.13	1297.5 (1297.2)	1297.6	+0.004
333.12	1289.1 (1288.9)	1289.0	-0.009
343.12	1280.5 (1280.4)	1280.5	-0.001
p = 0.249 MPa			
293.23	1324.3	1324.4	+0.005
303.19	1315.4	1315.3	-0.008
313.29	1306.3	1306.3	+0.001
323.13	1297.6	1297.7	+0.007
333.13	1289.2	1289.1	-0.005
343.13	1280.7	1280.6	+0.000
p = 0.499 MPa			
293.23	1324.5	1324.6	+0.004
303.21	1315.6	1315.5	-0.007
313.33	1306.4	1306.5	+0.003
323.12	1297.8	1297.9	+0.008
333.11	1289.4	1289.3	-0.003
343.13	1280.8	1280.9	+0.004
p = 1.001 MPa			
293.22	1324.9	1324.9	+0.002
303.25	1315.9	1315.9	-0.006
313.37	1306.8	1306.8	+0.005
323.12	1298.2	1298.3	+0.005
333.12	1289.8	1289.7	-0.005
343.12	1281.3	1281.3	+0.000
p = 2.501 MPa			
293.22	1326.0	1326.0	+0.002
303.25	1317.1	1317.0	-0.007
313.38	1307.9	1308.0	+0.004
323.11	1299.5	1299.5	+0.004
333.12	1291.1	1291.0	-0.004
343.13	1282.6	1282.6	+0.002

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.000 \text{ MPa}$			
293.23	1327.8	1327.8	+0.002
303.25	1319.0	1318.9	-0.008
313.41	1309.9	1309.9	+0.004
323.10	1301.5	1301.5	+0.004
333.12	1293.1	1293.1	-0.005
343.13	1284.7	1284.8	+0.002
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
293.23	1331.3	1331.4	+0.002
303.25	1322.6	1322.5	-0.009
313.43	1313.6	1313.7	+0.005
323.10	1305.4	1305.5	+0.003
333.12	1297.1	1297.1	-0.003
343.13	1288.9	1288.9	+0.002
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
293.23	1334.8	1334.8	+0.000
303.25	1326.1	1326.0	-0.008
313.43	1317.3	1317.3	+0.003
323.10	1309.2	1309.2	+0.003
333.13	1301.0	1301.0	-0.003
343.13	1292.9	1293.0	+0.003
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
293.23	1338.1	1338.1	-0.001
303.30	1329.4	1329.4	+0.003
313.43	1320.9	1320.9	+0.000
323.10	1312.9	1312.9	+0.001
333.13	1304.8	1304.8	-0.005
343.13	1296.8	1296.9	+0.001
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
293.23	1341.3	1341.3	+0.000
303.30	1332.7	1332.8	+0.004
313.44	1324.3	1324.3	+0.001
323.11	1316.4	1316.4	+0.002
333.12	1308.5	1308.4	-0.006
343.13	1300.6	1300.6	0.002

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₈ mim][BETI]			
p = 0.102 MPa			
293.18	1401.0 (1400.3)	1400.9	-0.008
303.22	1391.0 (1390.4)	1391.0	-0.004
313.11	1381.2 (1380.7)	1381.3	+0.005
323.22	1371.6 (1371.3)	1371.5	-0.008
333.17	1362.1 (1361.8)	1362.0	-0.004
343.15	1352.6 (1352.4)	1352.6	+0.001
p = 0.251 MPa			
293.18	1401.1	1401.0	-0.006
303.05	1391.2	1391.3	+0.006
313.14	1381.3	1381.4	+0.007
323.22	1371.8	1371.7	-0.007
333.19	1362.2	1362.2	-0.005
343.16	1352.7	1352.8	+0.003
p = 0.501 MPa			
293.18	1401.3	1401.2	-0.005
303.12	1391.3	1391.4	+0.007
313.14	1381.5	1381.6	+0.007
323.22	1372.0	1371.9	-0.005
333.20	1362.4	1362.4	+0.000
343.15	1353.0	1353.0	+0.004
p = 1.001 MPa			
293.19	1401.6	1401.6	-0.001
303.17	1391.7	1391.8	+0.007
313.14	1382.1	1382.1	+0.003
323.24	1372.5	1372.4	-0.008
333.21	1362.9	1362.9	-0.003
343.16	1353.5	1353.5	+0.003
p = 2.500 MPa			
293.19	1402.9	1402.9	+0.001
303.20	1393.0	1393.1	+0.008
313.15	1383.4	1383.5	+0.003
323.21	1373.9	1373.8	-0.005
333.21	1364.4	1364.4	-0.001
343.16	1355.0	1355.1	+0.003

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.000 \text{ MPa}$			
293.20	1405.0	1405.0	+0.001
303.23	1395.2	1395.2	+0.006
313.15	1385.7	1385.7	+0.003
323.18	1376.3	1376.2	-0.006
333.19	1366.9	1366.8	-0.003
343.15	1357.6	1357.6	+0.001
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
293.20	1409.0	1409.0	+0.000
303.23	1399.5	1399.5	-0.002
313.15	1390.1	1390.1	+0.005
323.16	1380.8	1380.8	-0.003
333.21	1371.5	1371.5	-0.001
343.15	1362.4	1362.4	+0.002
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
293.20	1413.0	1413.0	-0.001
303.23	1403.6	1403.6	-0.005
313.14	1394.3	1394.4	+0.004
323.16	1385.2	1385.2	-0.002
333.21	1376.1	1376.0	-0.003
343.16	1367.0	1367.0	+0.003
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
293.20	1416.8	1416.8	+0.000
303.24	1407.6	1407.5	-0.006
313.15	1398.4	1398.4	+0.005
323.15	1389.4	1389.4	+0.001
333.22	1380.4	1380.3	-0.005
343.18	1371.4	1371.5	+0.001
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
293.20	1420.5	1420.5	+0.001
303.25	1411.4	1411.3	-0.004
313.15	1402.3	1402.4	+0.007
323.15	1393.4	1393.5	+0.004
333.22	1384.6	1384.5	-0.005
343.18	1375.7	1375.8	+0.002

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
p = 0.102 MPa			
293.17	1724.1 (1723.3)	1724.2	+0.003
303.17	1711.6 (1710.7)	1711.5	-0.004
313.14	1699.1 (1698.3)	1699.0	-0.009
323.15	1686.3 (1685.5)	1686.4	+0.005
333.22	1673.7 (1673.0)	1673.9	+0.011
343.18	1661.7 (1661.1)	1661.6	-0.006
p = 0.252 MPa			
293.16	1724.3	1724.4	+0.004
303.17	1711.7	1711.7	-0.002
313.14	1699.3	1699.1	-0.010
323.15	1686.5	1686.6	+0.006
333.21	1674.0	1674.1	+0.011
343.17	1662.0	1661.9	-0.009
p = 0.502 MPa			
293.17	1724.6	1724.6	+0.003
303.17	1712.0	1712.0	-0.002
313.16	1699.6	1699.4	-0.009
323.15	1686.8	1686.9	+0.010
333.19	1674.3	1674.5	+0.013
343.16	1662.3	1662.2	-0.004
p = 1.001 MPa			
293.17	1725.2	1725.2	+0.002
303.17	1712.6	1712.5	-0.003
313.18	1700.2	1700.0	-0.011
323.14	1687.5	1687.6	+0.005
333.19	1675.0	1675.2	+0.008
343.16	1663.1	1662.9	-0.009
p = 2.501 MPa			
293.17	1726.8	1726.8	+0.005
303.17	1714.3	1714.3	-0.001
313.18	1701.9	1701.8	-0.010
323.15	1689.3	1689.4	+0.006
333.19	1677.0	1677.1	+0.008
343.16	1665.1	1665.0	-0.010

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.001 \text{ MPa}$			
293.16	1729.5	1729.5	+0.004
303.17	1717.1	1717.1	-0.003
313.18	1704.9	1704.7	-0.011
323.13	1692.5	1692.5	+0.004
333.20	1680.2	1680.3	+0.007
343.17	1668.5	1668.3	-0.010
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
293.15	1734.7	1734.8	+0.004
303.19	1722.5	1722.5	-0.001
313.18	1710.5	1710.3	-0.012
323.15	1698.3	1698.4	+0.004
333.20	1686.2	1686.5	+0.014
343.18	1674.8	1674.8	-0.003
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
293.14	1739.7	1739.8	+0.003
303.17	1727.7	1727.7	-0.002
313.19	1716.0	1715.7	-0.013
323.15	1703.9	1704.0	+0.005
333.19	1692.1	1692.4	+0.014
343.17	1681.0	1680.9	-0.005
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
293.13	1744.5	1744.6	+0.004
303.17	1732.7	1732.7	-0.002
313.21	1721.1	1720.9	-0.014
323.13	1709.4	1709.4	+0.001
333.19	1697.8	1698.0	+0.011
343.18	1686.9	1686.8	-0.009
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
293.11	1749.2	1749.3	+0.007
303.18	1737.5	1737.5	+0.000
313.21	1726.1	1725.9	-0.013
323.14	1714.5	1714.6	+0.003
333.21	1703.1	1703.3	+0.013
343.18	1692.5	1692.4	-0.007

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]			
p = 0.100 MPa			
313.38	1727.3 (1726.4)	1727.3	+0.003
318.06	1721.2 (1720.4)	1721.2	-0.004
323.08	1714.6 (1713.7)	1714.5	-0.002
333.14	1701.4 (1700.6)	1701.4	+0.002
343.13	1688.5 (1687.8)	1688.5	-0.001
p = 0.250 MPa			
313.38	1727.5	1727.5	+0.004
318.05	1721.5	1721.4	-0.006
323.09	1714.8	1714.7	-0.001
333.15	1701.6	1701.6	+0.002
343.14	1688.7	1688.5	-0.015
p = 0.501 MPa			
313.38	1727.8	1727.9	+0.004
318.05	1721.8	1721.7	-0.004
323.14	1714.9	1715.0	+0.004
333.14	1701.9	1702.0	+0.005
343.14	1689.0	1689.1	+0.003
p = 1.000 MPa			
313.39	1728.5	1728.5	+0.002
318.07	1722.4	1722.3	-0.006
323.14	1715.7	1715.7	+0.000
333.14	1702.7	1702.7	+0.001
343.14	1689.9	1689.8	-0.002
p = 2.501 MPa			
313.39	1730.4	1730.4	+0.003
318.09	1724.4	1724.3	-0.004
323.14	1717.7	1717.7	+0.003
333.15	1704.8	1704.8	+0.000
343.14	1692.1	1692.1	-0.003

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.002 \text{ MPa}$			
313.39	1733.6	1733.6	+0.001
318.09	1727.6	1727.5	-0.006
323.14	1721.0	1721.0	+0.001
333.14	1708.3	1708.3	-0.001
343.14	1695.7	1695.7	-0.002
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
313.38	1739.6	1739.6	+0.002
318.10	1733.7	1733.7	-0.003
323.14	1727.3	1727.4	+0.004
333.15	1714.9	1714.9	+0.001
343.14	1702.6	1702.6	+0.001
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
313.38	1745.4	1745.4	+0.000
318.11	1739.6	1739.6	-0.003
323.14	1733.3	1733.4	+0.004
333.15	1721.2	1721.2	+0.000
343.14	1709.1	1709.2	+0.001
$p = 20 \text{ MPa}$			
313.39	1751.0	1750.9	-0.001
318.11	1745.3	1745.2	-0.005
323.14	1739.1	1739.1	+0.002
333.14	1727.2	1727.2	-0.002
343.15	1715.4	1715.4	+0.000
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
313.39	1756.1	1756.2	+0.004
318.11	1750.7	1750.6	-0.004
323.14	1744.6	1744.6	+0.003
333.14	1732.9	1732.9	-0.001
343.14	1721.3	1721.3	+0.000

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]			
p = 0.103 MPa			
303.15	1338.0 (1336.8)	1338.0	+0.001
313.15	1328.6 (1327.8)	1328.6	-0.002
323.14	1319.5 (1318.9)	1319.4	-0.004
333.20	1310.3 (1309.8)	1310.3	+0.005
343.19	1301.6 (1301.2)	1301.5	-0.003
p = 0.254 MPa			
303.16	1338.1	1338.1	+0.003
313.17	1328.7	1328.7	-0.001
323.12	1319.6	1319.6	+0.000
333.20	1310.4	1310.5	+0.004
343.13	1301.8	1301.7	-0.002
p = 0.503 MPa			
303.16	1338.3	1338.3	+0.001
313.16	1329.0	1329.0	-0.002
323.12	1319.8	1319.8	+0.004
333.20	1310.7	1310.7	+0.003
343.13	1302.0	1302.0	+0.002
p = 1.001 MPa			
303.16	1338.8	1338.8	-0.001
313.15	1329.5	1329.4	-0.004
323.11	1320.3	1320.3	+0.000
333.18	1311.3	1311.3	+0.000
343.13	1302.6	1302.5	-0.003
p = 2.502 MPa			
303.16	1340.1	1340.1	+0.000
313.15	1330.9	1330.8	-0.004
323.12	1321.7	1321.8	+0.002
333.18	1312.8	1312.8	-0.004
343.13	1304.1	1304.1	-0.001

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
$p = 5.002 \text{ MPa}$			
303.16	1342.3	1342.3	+0.000
313.15	1333.2	1333.1	-0.003
323.12	1324.1	1324.1	+0.002
333.18	1315.3	1315.3	-0.002
343.12	1306.7	1306.7	-0.002
$p = 10.00 \text{ MPa}$			
303.16	1346.6	1346.6	+0.001
313.15	1337.6	1337.6	-0.003
323.11	1328.7	1328.8	+0.002
333.18	1320.0	1320.0	+0.000
343.13	1311.7	1311.6	-0.001
$p = 15.00 \text{ MPa}$			
303.16	1350.7	1350.7	+0.001
313.18	1341.8	1341.8	-0.002
323.18	1333.1	1333.1	+0.003
333.18	1324.6	1324.6	+0.002
343.13	1316.4	1316.4	+0.001
$p = 20.00 \text{ MPa}$			
303.16	1354.6	1354.6	+0.001
313.17	1345.9	1345.9	-0.004
323.18	1337.3	1337.3	+0.001
333.19	1328.9	1329.0	+0.001
343.12	1320.9	1320.9	-0.002
$p = 25.00 \text{ MPa}$			
303.16	1358.4	1358.4	+0.001
313.18	1349.8	1349.8	-0.002
323.17	1341.4	1341.4	+0.000
333.19	1333.1	1333.1	+0.001
343.13	1325.2	1325.2	-0.001

Tableau D.2. Masses volumiques expérimentales et calculées par l'équation linéaire, en fonction de la température de liquides ioniques non-étudiés, et déviations entre les valeurs expérimentales et calculées

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
[C ₃ mim][C ₁ SO ₃]			
p = 0.1 MPa			
313.15	1193.5	1193.5	+0.000
333.15	1180.7	1180.7	+0.000
[C ₃ mim][C ₂ SO ₃]			
p = 0.1 MPa			
293.15	1173.8	1173.8	-0.001
298.15	1170.7	1170.7	-0.001
313.15	1161.3	1161.3	+0.005
333.15	1148.9	1148.9	-0.002
[C ₃ mim][C ₄ SO ₃]			
p = 0.1 MPa			
293.15	1122.2	1122.2	+0.001
298.15	1119.1	1119.1	-0.003
313.15	1109.8	1109.9	+0.002
333.15	1097.6	1097.6	-0.001
[C ₁₀ mim][NTf ₂]			
p = 0.1 MPa			
308.38	1270.9 (1270.6)	1270.4	-0.038
308.37	1271.1 (1270.5)	1270.4	-0.048
313.20	1265.5 (1265.6)	1266.0	+0.039
313.22	1265.3 (1264.9)	1265.9	+0.053
323.14	1256.6 (1256.3)	1256.7	+0.009
323.16	1256.4 (1256.1)	1256.7	+0.023
332.88	1247.8 (1247.6)	1247.7	-0.013
332.88	1248.0 (1247.7)	1247.7	-0.025

T / K	$\rho^{\text{exp}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho^{\text{cal}} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\delta / \%$
	[C ₆ mim][NTf ₂]		
	p = 0.1 MPa		
293.15	1377.3	1376.9	-0.026
298.15	1372.3	1372.4	+0.010
303.15	1367.9	1367.9	+0.002
308.15	1363.1	1363.4	+0.024
313.15	1358.8	1358.9	+0.009
318.15	1354.2	1354.4	+0.016
323.15	1350.2	1349.9	-0.021
328.15	1345.7	1345.4	-0.022
333.15	1341.0	1340.9	-0.007
338.15	1336.2	1336.4	+0.015

D.2. Coefficients mécaniques des liquides ioniques

Tableau D.3. Coefficients de dilatation isobare α_p des liquides ioniques en fonction de T et p

P / MPa	$10^3 \alpha_p / \text{K}^{-1}$					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₂ mim][eFAP]						
0.1	0.702	0.703	0.703	0.703	0.704	0.704
0.5	0.702	0.703	0.703	0.703	0.704	0.704
1.0	0.702	0.703	0.703	0.703	0.704	0.704
2.5	0.702	0.703	0.703	0.703	0.704	0.704
5.0	0.702	0.702	0.703	0.703	0.704	0.704
10	0.702	0.702	0.703	0.703	0.704	0.704
15	0.702	0.702	0.703	0.703	0.704	0.704
20	0.702	0.702	0.703	0.703	0.704	0.704
25	0.702	0.702	0.703	0.703	0.704	0.704
[C ₆ mim][eFAP]						
0.1	0.721	0.715	0.710	0.705	0.699	0.693
0.5	0.720	0.715	0.710	0.704	0.699	0.693
1.0	0.720	0.714	0.709	0.703	0.698	0.692
2.5	0.718	0.713	0.708	0.702	0.696	0.690
5.0	0.715	0.709	0.703	0.697	0.691	0.685
10	0.709	0.703	0.696	0.690	0.683	0.676
15	0.698	0.691	0.684	0.676	0.668	0.660
20	0.687	0.680	0.672	0.663	0.654	0.645
25	0.678	0.670	0.661	0.652	0.642	0.631
[C ₈ mim][NTf ₂]						
0.1	0.693	0.686	0.678	0.670	0.661	0.653
0.5	0.693	0.685	0.677	0.669	0.661	0.652
1.0	0.692	0.685	0.677	0.669	0.660	0.652
2.5	0.691	0.683	0.675	0.667	0.659	0.650
5.0	0.688	0.680	0.672	0.663	0.655	0.646
10	0.682	0.674	0.665	0.657	0.648	0.639
15	0.671	0.663	0.654	0.645	0.635	0.626
20	0.661	0.652	0.643	0.633	0.624	0.614
25	0.652	0.643	0.633	0.623	0.613	0.602

$10^3 \alpha_p / K^{-1}$						
T / K						
P / MPa	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ mim][BETI]						
0.1	0.709	0.706	0.703	0.700	0.696	0.693
0.5	0.709	0.706	0.703	0.699	0.696	0.693
1.0	0.708	0.705	0.702	0.699	0.695	0.692
2.5	0.706	0.703	0.700	0.697	0.694	0.691
5.0	0.702	0.699	0.696	0.693	0.690	0.687
10	0.695	0.692	0.689	0.686	0.683	0.681
15	0.681	0.678	0.675	0.672	0.670	0.669
20	0.668	0.665	0.662	0.660	0.659	0.658
25	0.656	0.653	0.651	0.649	0.648	0.649
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]						
0.1	0.738	0.738	0.739	0.739	0.739	0.739
0.5	0.737	0.738	0.738	0.738	0.739	0.739
1.0	0.737	0.737	0.737	0.737	0.738	0.738
2.5	0.735	0.735	0.736	0.736	0.736	0.735
5.0	0.731	0.731	0.731	0.730	0.730	0.729
10	0.725	0.724	0.723	0.722	0.720	0.718
15	0.712	0.710	0.708	0.705	0.702	0.699
20	0.701	0.698	0.695	0.691	0.687	0.681
25	0.690	0.686	0.682	0.677	0.672	0.666
T / K						
P / MPa	293.15	313.15	318.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]						
0.1	-	0.768	0.767	0.766	0.763	0.761
0.5	-	0.767	0.766	0.765	0.763	0.761
1.0	-	0.766	0.765	0.764	0.762	0.759
2.5	-	0.764	0.763	0.762	0.759	0.757
5.0	-	0.757	0.756	0.755	0.752	0.750
10	-	0.747	0.746	0.744	0.741	0.739
15	-	0.728	0.726	0.725	0.722	0.719
20	-	0.711	0.709	0.707	0.704	0.701
25	-	0.695	0.693	0.691	0.688	0.685

$10^3 \alpha_p / K^{-1}$						
P / MPa	T / K					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]						
0.1	-	0.708	0.699	0.690	0.681	0.671
0.5	-	0.708	0.699	0.690	0.680	0.671
1.0	-	0.707	0.698	0.689	0.679	0.670
2.5	-	0.705	0.696	0.687	0.677	0.668
5.0	-	0.701	0.691	0.682	0.672	0.662
10	-	0.693	0.683	0.673	0.663	0.653
15	-	0.679	0.669	0.658	0.647	0.636
20	-	0.666	0.655	0.644	0.633	0.621
25	-	0.654	0.643	0.631	0.620	0.608

Tableau D.4. Coefficients de compressibilité isotherme κ_T des liquides ioniques en fonction de la température et de la pression

$\kappa_T / \text{GPa}^{-1}$						
P / MPa	T / K					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₂ mim][eFAP]						
0.1	0.529	0.553	0.579	0.606	0.635	0.666
0.5	0.528	0.552	0.577	0.605	0.634	0.664
1.0	0.526	0.550	0.575	0.602	0.631	0.662
2.5	0.513	0.536	0.560	0.586	0.613	0.641
5.0	0.508	0.531	0.554	0.579	0.606	0.634
10	0.498	0.519	0.542	0.566	0.591	0.618
15	0.484	0.504	0.525	0.547	0.571	0.596
20	0.470	0.489	0.509	0.530	0.552	0.576
25	0.457	0.475	0.494	0.514	0.535	0.557
[C ₆ mim][eFAP]						
0.1	0.612	0.643	0.674	0.704	0.734	0.761
0.5	0.611	0.642	0.673	0.703	0.733	0.760
1.0	0.610	0.641	0.671	0.702	0.731	0.758
2.5	0.607	0.638	0.669	0.699	0.728	0.755
5.0	0.600	0.630	0.660	0.689	0.717	0.744
10	0.589	0.618	0.646	0.674	0.701	0.727
15	0.567	0.594	0.621	0.646	0.671	0.694
20	0.547	0.572	0.597	0.621	0.643	0.665
25	0.529	0.552	0.575	0.597	0.618	0.638
[C ₈ mim][NTf ₂]						
0.1	0.557	0.582	0.607	0.633	0.661	0.690
0.5	0.557	0.581	0.606	0.633	0.661	0.690
1.0	0.556	0.580	0.605	0.632	0.659	0.688
2.5	0.554	0.578	0.603	0.629	0.656	0.685
5.0	0.548	0.572	0.596	0.622	0.648	0.676
10	0.539	0.562	0.585	0.610	0.636	0.662
15	0.521	0.543	0.565	0.587	0.611	0.636
20	0.505	0.525	0.545	0.567	0.589	0.612
25	0.490	0.508	0.527	0.547	0.568	0.590

$\kappa_T / \text{GPa}^{-1}$						
T / K						
P / MPa	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ mim][BETI]						
0.1	0.612	0.643	0.674	0.704	0.734	0.761
0.5	0.611	0.642	0.673	0.703	0.733	0.760
1.0	0.610	0.641	0.671	0.702	0.731	0.758
2.5	0.607	0.638	0.669	0.699	0.728	0.755
5.0	0.600	0.630	0.660	0.689	0.717	0.744
10	0.589	0.618	0.646	0.674	0.701	0.727
15	0.567	0.594	0.621	0.646	0.671	0.694
20	0.547	0.572	0.597	0.621	0.643	0.665
25	0.529	0.552	0.575	0.597	0.618	0.638
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]						
0.1	0.610	0.639	0.672	0.707	0.746	0.790
0.5	0.609	0.638	0.671	0.706	0.745	0.788
1.0	0.608	0.637	0.669	0.704	0.743	0.786
2.5	0.605	0.634	0.666	0.701	0.739	0.781
5.0	0.597	0.625	0.656	0.690	0.727	0.768
10	0.584	0.611	0.641	0.673	0.708	0.747
15	0.560	0.585	0.612	0.641	0.673	0.708
20	0.538	0.561	0.586	0.612	0.642	0.673
25	0.517	0.539	0.562	0.586	0.613	0.642
T / K						
P / MPa	293.15	313.15	318.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]						
0.1	-	0.755	0.778	0.801	0.848	0.896
0.5	-	0.754	0.776	0.799	0.846	0.894
1.0	-	0.752	0.774	0.797	0.844	0.891
2.5	-	0.748	0.770	0.792	0.838	0.885
5.0	-	0.735	0.756	0.778	0.823	0.868
10	-	0.715	0.736	0.756	0.798	0.840
15	-	0.679	0.697	0.716	0.753	0.791
20	-	0.646	0.663	0.679	0.713	0.747
25	-	0.616	0.631	0.647	0.677	0.707

$\kappa_T / \text{GPa}^{-1}$						
P / MPa	T / K					
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]						
0.1	-	0.680	0.713	0.748	0.785	0.823
0.5	-	0.679	0.712	0.747	0.783	0.821
1.0	-	0.678	0.710	0.745	0.781	0.819
2.5	-	0.674	0.707	0.741	0.777	0.814
5.0	-	0.665	0.696	0.729	0.764	0.800
10	-	0.649	0.679	0.711	0.744	0.778
15	-	0.621	0.648	0.677	0.706	0.737
20	-	0.594	0.620	0.646	0.673	0.701
25	-	0.570	0.594	0.618	0.642	0.668

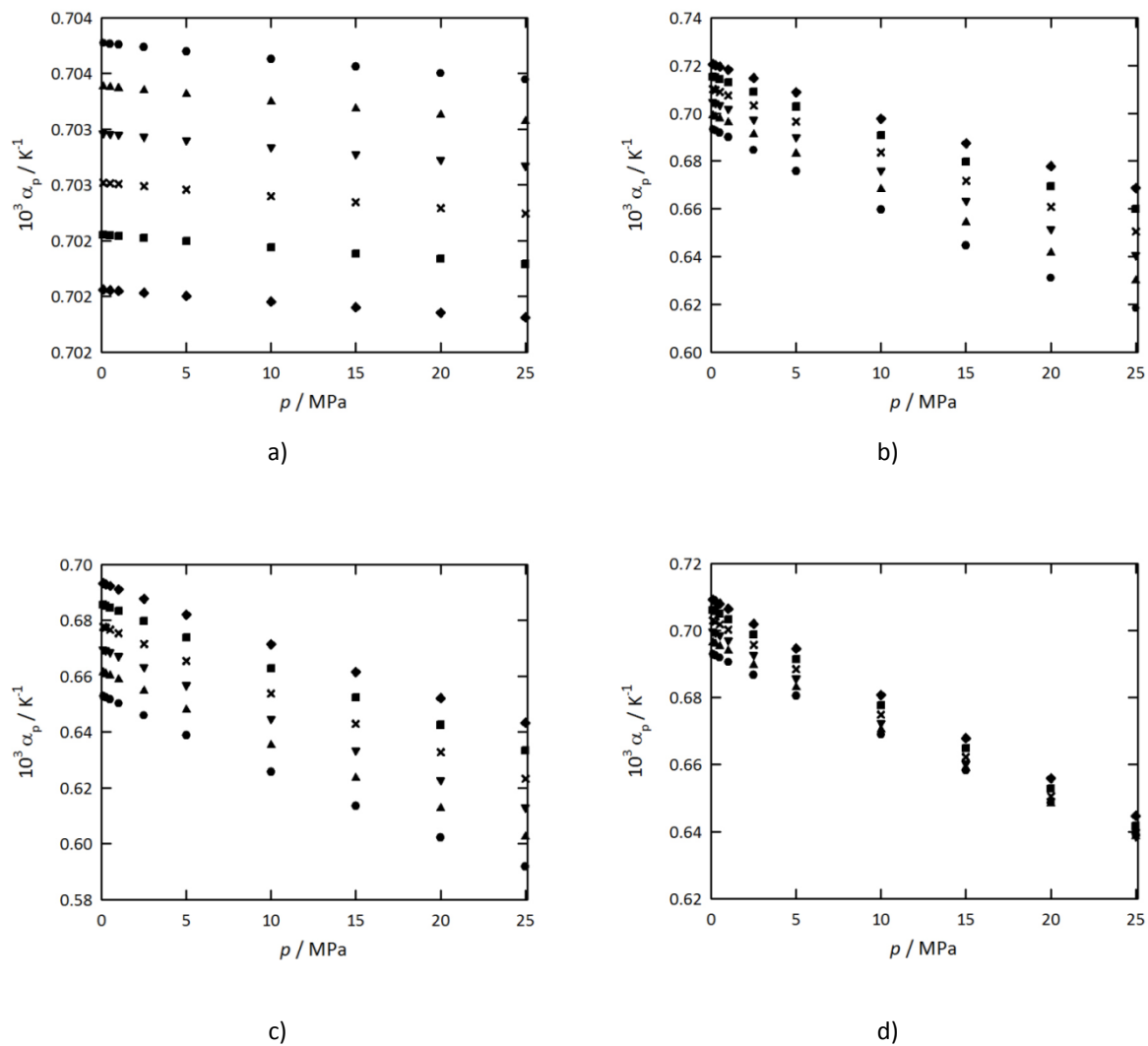
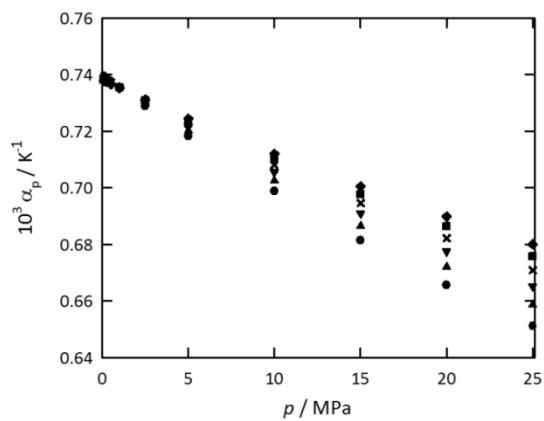
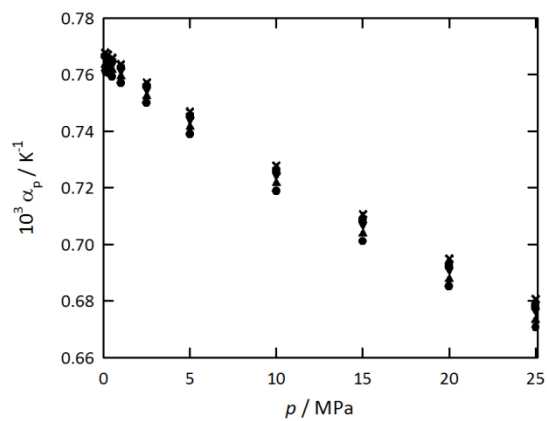


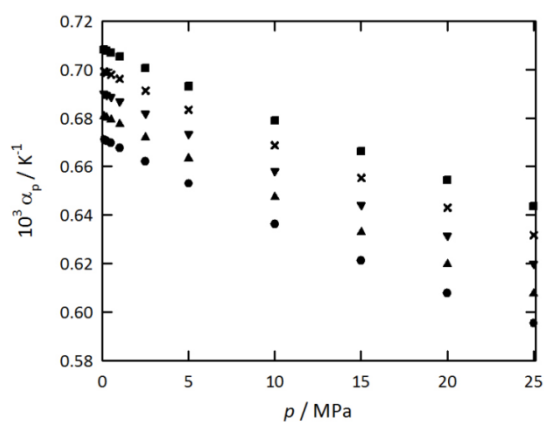
Figure D.1. Coefficients de dilatation isobare (α_p) en fonction de température et de pression. a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$; b) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; c) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; d) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$. \blacklozenge 293 K; \blacksquare 303; \times 313 K; \blacktriangledown 323 K; \blacktriangle 333 K; \bullet 343 K



e)



f)



g)

Figure D.2. Coefficients de dilatation isobare (α_p) en fonction de température et de pression. e) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; f) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; g) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. \blacklozenge 293 K; \blacksquare 303; \times 313 K; \bullet 318 K; \blacktriangledown 323 K; \blacktriangle 333 K; \bullet 343 K

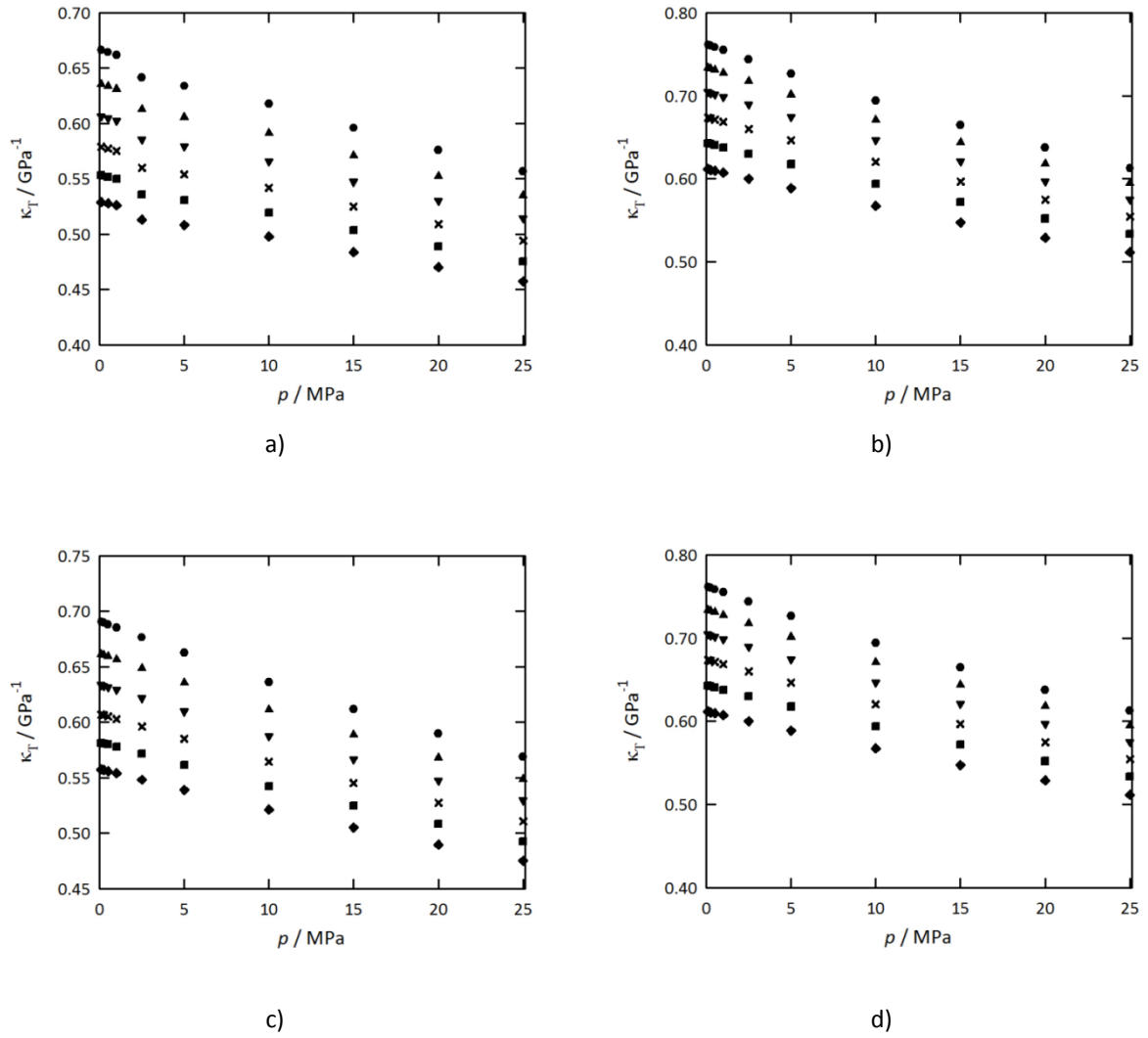
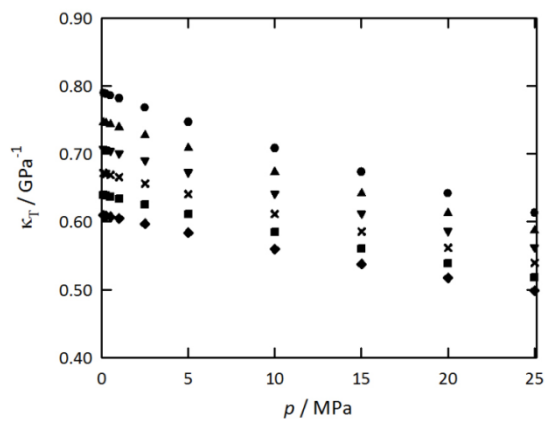
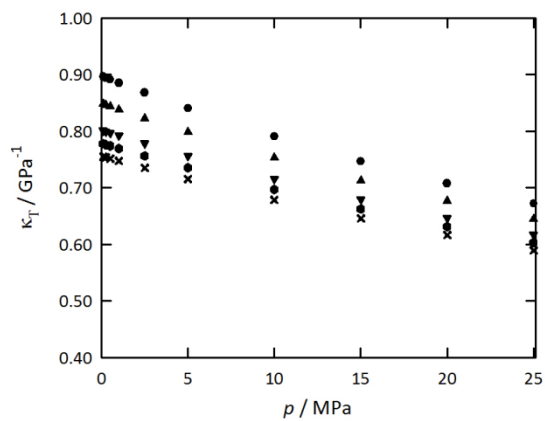


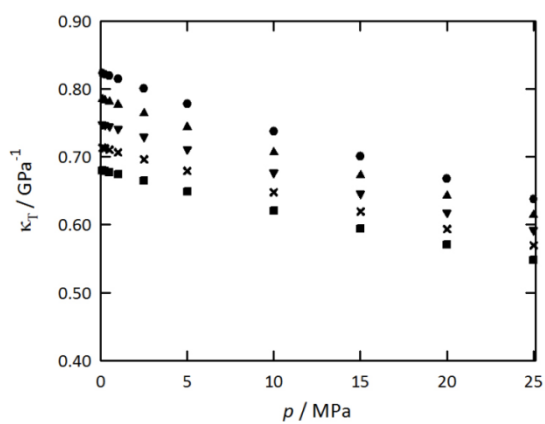
Figure D.3. Coefficients de compressibilité isotherme κ_T en fonction de température et de pression. a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{eFAP}]$; b) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{eFAP}]$; c) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; d) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BETI}]$. \blacklozenge 293 K; \blacksquare 303 K; \times 313 K; \blacktriangledown 323 K; \blacktriangle 333 K; \bullet 343 K



e)



f)



g)

Figure D.4. Coefficients de compressibilité isotherme κ_T en fonction de température et de pression. e) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{NTf}_2]$; f) $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$; g) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. \blacklozenge 293 K; \blacksquare 303; \times 313 K; \bullet 318 K; \blacktriangledown 323 K; \blacktriangle 333 K; \bullet 343 K

Annexe E. Données expérimentales viscosimétriques des liquides ioniques

Tableau E.1. Viscosités expérimentales et calculées par l'équation VFT, en fonction de la température et déviations relatives entre les valeurs expérimentales et calculées. s est l'écart type des points à la corrélation

T / K	$\eta^{\text{exp}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta^{\text{cal}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\delta / \%$
[C ₂ mim][eFAP]			
293.15	74.71	74.38	-0.4
303.15	48.34	48.62	+0.6
313.15	33.36	33.55	+0.6
323.15	24.38	24.21	-0.7
333.15	18.10	18.13	+0.2
343.15	14.01	14.01	+0.0
353.15	11.18	11.12	-0.5
363.15	9.041	9.031	-0.1
373.15	7.447	7.479	+0.4
			$s = 0.2$
[C ₆ mim][eFAP]			
293.15	118.8	118.3	-0.4
303.15	70.75	71.26	+0.7
313.15	45.57	45.88	+0.7
323.15	31.64	31.19	-1.4
333.15	22.15	22.18	+0.1
343.15	16.38	16.38	+0.1
353.15	12.49	12.50	+0.1
363.15	9.754	9.793	+0.4
373.15	7.878	7.857	-0.3
			$s = 0.3$
[C ₈ mim][NTf ₂]			
293.15	121.7	121.5	-0.2
303.15	73.61	73.63	+0.0
313.15	47.39	47.70	+0.7
323.15	32.67	32.62	-0.2
333.15	23.38	23.34	-0.2
343.15	17.36	17.33	-0.1
353.15	13.35	13.29	-0.5
363.15	10.41	10.46	+0.6
			$s = 0.2$

T / K	$\eta^{\text{exp}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta^{\text{cal}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\delta / \%$
[C ₈ mim][BETf]			
293.15	240.0	241.1	+0.4
303.15	134.5	133.7	-0.6
313.15	80.69	80.38	-0.4
323.15	51.62	51.54	-0.1
333.15	34.73	34.87	+0.4
343.15	24.50	24.66	+0.7
353.15	18.16	18.11	-0.3
363.15	13.71	13.73	+0.1
373.15	10.73	10.69	-0.4
s = 0.5			
[C ₁₀ mim][NTf ₂]			
293.15	153.9	154.0	+0.1
303.15	91.84	91.74	-0.1
313.15	58.49	58.47	+0.0
323.15	39.41	39.39	+0.0
333.15	27.78	27.78	+0.0
343.15	20.28	20.36	+0.4
353.15	15.50	15.42	-0.5
363.15	11.99	12.00	+0.1
s = 0.1			
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
293.15	1813	1817	+0.2
303.15	823.9	818.5	-0.7
313.15	413.1	412.8	-0.1
323.15	223.3	228.0	+2.1
333.15	137.7	135.7	-1.4
343.15	86.92	85.83	-1.3
353.15	56.23	57.14	+1.6
363.15	39.88	39.73	-0.4
s = 3.2			

T / K	$\eta^{\text{exp}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta^{\text{cal}} / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\delta / \%$
<hr/> $[\text{C}_8\text{H}_4\text{F}_{13}\text{mim}][\text{BETI}]$ <hr/>			
308.15	1183	1189	+0.5
313.15	815.6	809.7	-0.7
323.15	407.9	408.0	+0.0
333.15	225.5	225.5	+0.0
343.15	133.4	134.3	+0.6
353.15	85.40	85.05	-0.4
			s = 3.8
<hr/> $[\text{C}_8\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ <hr/>			
303.15	393.9	395.1	+0.3
313.15	213.6	212.1	-0.7
323.15	123.6	123.9	+0.2
333.15	77.28	77.47	+0.2
343.15	50.99	51.25	+0.5
353.15	35.80	35.53	-0.8
363.15	25.57	25.62	+0.2
			s = 0.8

Annexe F. Données expérimentales de solubilités et de propriétés de solvation des gaz dans des liquides ioniques

F.1. Solubilité de gaz dans les liquides ioniques

Tableau F.1. Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₂ mim][eFAP]					
303.18	643.97	2.16	29.7	3.35	-0.6
303.18	536.22	1.81	29.4	3.38	+0.4
303.18	625.41	2.12	29.4	3.38	+0.3
313.16	672.57	1.89	35.5	2.81	-0.6
313.17	559.80	1.59	35.2	2.83	+0.3
323.18	700.35	1.62	41.9	2.38	-0.3
323.21	679.96	1.39	41.8	2.38	+0.0
323.22	582.84	1.23	41.7	2.39	+0.4
333.20	727.51	1.66	49.2	2.03	+0.0
333.24	605.37	1.09	49.1	2.03	+0.2
343.18	753.91	1.47	57.1	1.74	+0.4
343.20	731.78	1.31	57.4	1.74	-0.1
343.23	627.50	1.27	57.6	1.73	-0.4
[C ₆ mim][eFAP]					
298.13	613.04	2.47	24.8	4.02	-0.1
298.13	587.36	2.36	24.8	4.01	-0.2
303.18	601.57	2.23	26.9	3.70	+0.2
303.22	627.19	2.32	27.0	3.69	+0.2
313.10	629.54	1.97	31.8	3.13	+0.0
313.10	654.56	2.05	31.9	3.12	-0.2
323.07	681.22	1.82	37.3	2.67	-0.2
323.08	656.66	1.76	37.2	2.68	+0.1
333.05	707.38	1.62	43.4	2.29	-0.3
333.08	683.03	1.58	43.1	2.31	+0.4
343.06	733.00	1.46	50.2	1.99	-0.3
343.08	709.06	1.42	49.9	2.00	+0.3

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ mim][NTf ₂]					
298.04	664.30	2.20	30.1	3.30	+1.4
298.04	664.58	2.15	30.8	3.24	-0.7
298.04	642.60	2.09	30.6	3.25	-0.1
303.03	681.61	2.05	33.2	3.00	+0.0
303.03	657.73	1.97	33.3	2.99	-0.3
303.05	680.07	2.03	33.4	2.98	-0.5
313.02	712.76	1.84	38.7	2.58	+0.9
313.02	687.18	1.75	39.1	2.54	-0.4
313.06	710.53	1.81	39.2	2.54	-0.5
323.00	743.71	1.65	45.0	2.21	+0.8
323.01	739.98	1.62	45.6	2.18	-0.4
323.01	715.75	1.57	45.5	2.19	-0.2
333.01	743.68	1.41	52.5	1.90	+0.0
333.01	769.03	1.45	52.8	1.89	-0.5
333.02	773.96	1.48	52.1	1.91	+0.8
342.99	803.59	1.34	59.9	1.66	+0.6
343.00	797.62	1.31	60.8	1.64	-0.9
343.01	771.16	1.28	60.2	1.66	+0.1
[C ₁₀ mim][NTf ₂]					
303.34	638.05	2.07	30.7	3.24	+0.0
303.40	624.51	2.02	30.8	3.23	-0.1
313.15	665.72	1.83	36.3	2.74	+0.2
313.20	651.53	1.78	36.5	2.73	-0.1
323.10	692.98	1.62	42.6	2.34	+0.2
323.11	677.88	1.58	42.8	2.33	-0.1
333.09	703.88	1.41	49.9	2.00	-0.5
333.10	719.48	1.45	49.5	2.01	+0.3
343.13	729.19	1.27	57.5	1.73	-0.4
343.13	745.36	1.31	56.8	1.75	+0.7
343.14	729.12	1.28	57.4	1.74	-0.2

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]					
298.04	690.43	2.60	25.3	3.93	+1.2
298.03	672.44	2.51	25.8	3.86	-0.6
298.03	649.40	2.72	25.8	3.86	-0.5
303.03	707.64	2.36	27.6	3.61	+1.3
303.04	688.93	2.44	28.1	3.54	-0.6
303.02	665.18	2.56	28.1	3.54	-0.5
303.02	686.45	2.44	28.1	3.55	-0.4
313.02	741.38	2.27	32.6	3.06	+0.9
313.08	720.73	2.18	33.1	3.01	-0.4
313.11	695.84	2.11	32.9	3.03	+0.1
323.02	773.94	2.03	38.0	2.62	+0.5
323.06	751.57	1.13	38.5	2.59	-0.7
323.10	725.50	1.95	38.3	2.60	+0.0
323.05	434.62	1.89	38.4	2.59	-0.4
333.02	804.92	1.85	43.6	2.29	+0.9
333.06	781.43	1.71	44.3	2.25	-0.8
333.06	754.15	1.76	44.0	2.27	+0.0
343.02	835.29	1.69	49.5	2.01	+1.1
343.06	810.63	1.60	50.6	1.97	-1.0
343.06	782.27	1.56	50.1	1.99	+0.0

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ mim][BETI]					
298.14	659.38	2.35	27.9	3.56	-0.7
298.14	696.27	2.48	28.0	3.56	-0.7
298.14	611.35	2.23	27.3	3.65	+1.8
303.14	673.65	2.22	30.3	3.29	-0.2
303.15	711.06	2.34	30.3	3.28	-0.4
303.16	625.57	2.07	30.1	3.30	+0.3
313.16	702.24	1.96	35.7	2.79	-0.6
313.16	740.27	2.07	35.7	2.79	-0.5
313.16	651.73	1.84	35.3	2.82	+0.5
323.20	729.85	1.76	41.4	2.41	-0.4
323.18	768.62	1.85	41.3	2.41	-0.3
323.15	676.99	1.66	40.8	2.44	+1.1
333.15	756.64	1.59	47.6	2.09	-0.3
333.19	796.40	1.67	47.5	2.10	-0.1
333.08	701.91	1.49	47.0	2.12	+0.8
343.17	783.18	1.44	54.4	1.83	-0.5
343.21	823.91	1.51	54.5	1.83	-0.6
343.06	726.34	1.35	53.6	1.86	+0.8

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]					
303.37	645.10	2.29	28.1	3.54	+0.6
303.38	637.29	2.24	28.4	3.50	-0.4
313.17	630.40	1.93	32.5	3.06	+0.2
313.17	684.49	2.10	32.5	3.07	+0.3
313.20	682.48	2.07	32.9	3.03	-0.9
323.21	654.24	1.75	37.3	2.67	+0.5
323.22	710.13	1.87	37.3	2.67	+0.4
323.20	707.75	1.90	37.8	2.64	-0.9
333.19	677.78	1.59	42.6	2.34	+0.5
333.19	735.13	1.73	42.4	2.35	+0.9
333.11	732.53	1.69	43.2	2.31	-1.0
343.18	701.18	1.44	48.7	2.05	+0.2
343.20	760.14	1.57	48.4	2.06	+0.9
343.10	757.30	1.53	49.4	2.02	-1.3

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₃ mim][C ₁ SO ₃]					
303.36	644.69	0.72	89.2	1.12	+0.2
303.39	635.32	0.71	89.7	1.11	-0.3
313.14	661.39	0.61	108	0.92	-0.3
317.16	680.31	0.59	115	0.87	+0.9
323.12	687.41	0.53	130	0.77	-0.8
333.09	720.21	0.47	152	0.66	+0.4
333.14	712.40	0.47	153	0.65	-0.1
343.06	744.30	0.42	177	0.56	+0.9
343.13	737.20	0.41	180	0.55	-0.9
[C ₃ mim][C ₂ SO ₃]					
303.31	703.31	0.89	78.8	1.26	-0.4
303.35	634.20	0.80	78.8	1.26	-0.3
303.35	636.07	0.81	77.9	1.28	+0.8
313.17	732.51	0.77	95.2	1.05	-0.3
313.29	662.21	0.70	94.3	1.06	+0.9
313.31	660.71	0.69	95.6	1.04	-0.5
323.11	761.13	0.67	114	0.87	-0.4
323.14	686.09	0.60	115	0.87	-0.8
323.14	687.37	0.61	113	0.89	+1.0
333.12	711.07	0.52	136	0.74	-0.6
333.12	789.02	0.58	135	0.74	-0.1
333.12	712.20	0.53	133	0.75	+1.0
343.10	736.57	0.47	157	0.64	+1.0
343.11	735.57	0.46	159	0.63	-0.7
343.11	816.39	0.51	159	0.63	-0.3

Tableau F.1 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₃ mim][C ₄ SO ₃]					
303.22	726.87	1.06	68.1	1.46	+0.1
303.18	715.51	1.05	68.2	1.46	-0.2
313.09	745.26	0.92	81.2	1.23	-0.1
313.11	756.69	0.93	80.9	1.23	+0.1
323.03	785.81	0.82	95.4	1.04	-0.1
323.03	774.03	0.81	94.9	1.05	+0.4
333.01	814.53	0.73	112	0.89	-0.7
333.01	802.45	0.72	111	0.9	+0.3
343.02	842.17	0.66	128	0.78	+0.3
343.02	830.42	0.65	128	0.78	-0.1
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]					
303.37	643.63	1.87	34.3	2.9	+0.2
303.41	667.96	1.93	34.6	2.88	-0.3
313.24	695.04	1.72	40.3	2.47	+0.2
313.36	670.32	1.66	40.4	2.47	+0.0
323.22	695.67	1.49	46.5	2.14	+0.4
323.23	722.22	1.54	46.9	2.12	-0.4
333.13	748.28	1.39	53.7	1.86	-0.4
333.17	720.83	1.35	53.3	1.87	+0.2
343.11	745.07	1.24	59.9	1.67	+1.2
343.12	774.24	1.26	61.2	1.63	-1.0

Tableau F.2. Valeurs expérimentales de solubilité d'éthane dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₆ mim][eFAP]					
303.14	520.40	0.87	59.8	1.66	+0.6
303.14	580.62	0.96	60.2	1.65	-0.1
303.15	528.70	0.87	60.9	1.63	-1.1
313.12	539.35	0.78	68.5	1.45	+1.0
313.12	547.63	0.79	69.0	1.44	+0.3
323.12	558.37	0.70	79.1	1.26	+1.4
323.12	623.23	0.77	81.0	1.23	-0.9
323.13	567.13	0.70	81.2	1.22	-1.1
333.12	577.65	0.62	93.3	1.07	+0.3
333.16	586.40	0.62	94.4	1.05	-0.8
343.12	596.63	0.55	109	0.91	+0.7
343.13	665.60	0.61	110	0.91	+0.1
343.14	605.53	0.55	110	0.90	-0.4
[C ₈ mim][NTf ₂]					
303.40	766.76	1.28	59.4	1.67	-0.9
303.40	782.68	1.30	60.0	1.65	+0.1
303.41	717.10	1.19	60.3	1.65	+0.6
303.41	513.41	0.86	59.5	1.67	-0.8
303.44	717.33	1.18	60.3	1.65	+0.5
313.37	795.22	1.13	69.9	1.42	+0.8
313.40	744.59	1.06	69.9	1.42	+0.9
313.41	534.14	0.77	69.0	1.44	-0.5
323.40	771.87	0.94	81.4	1.22	+0.7
323.41	554.74	0.69	80.1	1.24	-1.0
333.30	869.77	0.91	95.2	1.05	+0.4
333.36	798.97	0.84	95.2	1.04	+0.4
333.40	575.23	0.61	93.3	1.07	-1.8

Tableau F.2 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité d'éthane dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]					
298.08	715.48	0.93	76.2	1.30	-2.1
298.14	631.11	0.86	74.2	1.34	+0.5
298.14	634.05	0.85	73.6	1.35	+1.4
303.17	584.05	0.73	79.4	1.25	+0.8
303.19	642.66	0.80	80.1	1.24	-0.1
313.10	665.23	0.71	92.9	1.07	-0.7
313.20	604.82	0.66	91.9	1.08	+0.5
323.08	688.08	0.63	109	0.91	-1.8
323.18	625.40	0.59	106	0.93	+0.8
333.15	710.45	0.57	125	0.80	+0.1
333.17	645.92	0.52	123	0.81	+1.3
343.15	666.54	0.45	146	0.68	-0.3
343.19	733.06	0.50	146	0.68	-0.3
[C ₈ mim][BETI]					
303.13	487.34	1.00	48.6	2.04	-0.3
303.16	729.24	1.52	47.7	2.08	+1.4
303.17	557.63	1.14	48.8	2.03	-0.8
313.14	757.55	1.35	55.9	1.78	+0.6
313.16	578.77	1.01	56.8	1.75	-1.0
313.18	505.59	0.89	56.4	1.76	-0.2
323.16	785.44	1.20	64.9	1.53	+0.4
323.16	599.66	0.91	65.7	1.51	-0.8
323.22	523.55	0.80	64.9	1.53	+0.5
333.16	813.15	1.07	75.4	1.32	-0.2
333.17	620.30	0.82	75.3	1.32	-0.1
333.18	541.27	0.72	74.6	1.33	+0.9
343.16	641.00	0.73	87.3	1.14	-0.8
343.16	840.82	0.95	88.0	1.13	-1.6
343.24	558.86	0.66	84.8	1.17	+2.2

Tableau F.2 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité d'éthane dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]					
313.13	504.4	0.65	77.0	1.29	-2.1
313.15	626.55	0.83	75.3	1.32	+0.2
313.15	577.13	0.78	73.9	1.35	+2.1
323.13	647.77	0.76	84.9	1.17	+0.3
323.13	521.59	0.59	87.4	1.14	-2.7
323.15	596.83	0.71	83.6	1.19	+1.9
333.11	669.26	0.68	97.7	1.02	+0.0
333.12	538.81	0.54	100	0.99	-2.3
333.16	616.55	0.65	94.9	1.05	+3.0
343.11	556.09	0.48	116	0.86	-1.5
343.12	690.96	0.60	115	0.87	-0.7
343.15	636.6	0.57	112	0.89	+2.1
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]					
303.14	518.92	0.98	52.6	1.89	+0.5
303.15	550.57	1.05	52.2	1.90	+1.4
303.19	590.31	1.09	53.8	1.85	-1.6
313.11	538.77	0.88	61.2	1.62	+0.1
313.14	571.33	0.94	60.9	1.63	+0.7
313.19	612.32	0.98	62.1	1.60	-1.2
323.10	558.49	0.78	71.0	1.40	+0.1
323.13	592.03	0.83	71.3	1.40	-0.2
323.22	634.24	0.89	71.4	1.39	-0.2
333.11	578.16	0.70	82.6	1.21	+0.1
333.16	612.54	0.74	82.9	1.20	-0.2
333.25	656.04	0.80	82.0	1.21	+1.0
343.10	597.64	0.62	95.8	1.04	+0.2
343.14	632.91	0.65	96.6	1.03	-0.6

Tableau F.3. Valeurs expérimentales de solubilité de protoxyde d'azote dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₂ mim][eFAP]					
303.15	546.68	1.90	28.7	3.47	+0.1
303.16	496.96	1.72	28.9	3.45	-0.5
303.19	529.59	1.85	28.5	3.49	+0.7
313.16	571.19	1.66	34.3	2.91	-0.1
313.17	518.65	1.49	34.6	2.87	-1.1
313.19	552.82	1.62	34.0	2.93	+0.6
323.16	594.95	1.46	40.5	2.46	+0.5
323.16	539.72	1.31	41.2	2.42	-1.1
323.19	575.66	1.42	40.5	2.46	+0.6
333.14	618.11	1.30	47.6	2.09	+1.5
333.20	560.49	1.15	48.8	2.04	-0.8
343.13	641.14	1.14	56.1	1.78	+2.0
343.14	620.82	1.06	58.5	1.70	-2.2
343.23	580.80	1.01	57.3	1.74	-0.1
[C ₆ mim][eFAP]					
303.16	500.41	2.13	23.4	4.25	+0.7
303.18	589.44	2.47	23.8	4.18	-0.9
303.18	532.80	2.26	23.5	4.23	+0.3
313.15	557.16	1.98	28.1	3.54	+0.1
313.15	522.53	1.86	28.0	3.56	+0.5
313.18	615.24	2.16	28.4	3.51	-0.8
323.15	544.00	1.64	33.1	3.01	+0.5
323.15	580.80	1.74	33.2	3.00	+0.2
323.21	640.47	1.90	33.6	2.97	-0.8
333.13	565.07	1.45	39.0	2.55	+0.2
333.16	603.84	1.55	38.9	2.56	+0.5
333.24	665.10	1.68	39.4	2.53	-0.5
343.16	585.89	1.27	45.9	2.17	-0.4
343.17	626.41	1.38	45.3	2.20	+0.8

Tableau F.4. Valeurs expérimentales de solubilité d'azote dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₆ mim][eFAP]					
303.17	504.96	0.09	560	0.18	+1.4
313.15	521.55	0.08	615	0.16	-3.5
323.19	538.24	0.08	679	0.15	+1.8
333.20	555.14	0.06	865	0.12	+1.6
343.20	572.09	0.05	1217	0.08	-1.1
[C ₈ mim][NTf ₂]					
303.12	675.75	0.08	802	0.12	+4.4
303.13	595.64	0.07	828	0.12	+1.2
303.63	683.52	0.08	854	0.12	+0.5
313.17	697.85	0.07	952	0.11	-5.7
313.49	705.49	0.07	946	0.11	-1.3
323.21	719.77	0.07	1042	0.10	+0.8
323.22	634.31	0.06	1019	0.10	+3.1
323.37	727.39	0.07	1006	0.10	+0.8
333.18	741.68	0.06	1297	0.08	+1.8
333.20	653.69	0.05	1340	0.07	-1.4
343.18	763.64	0.05	1685	0.06	+4.6
343.21	673.10	0.04	1878	0.05	-6.1
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]					
303.48	629.07	0.12	530	0.19	-0.9
303.50	700.68	0.13	529	0.19	-0.7
303.53	687.43	0.13	515	0.19	+2.0
313.40	649.29	0.11	565	0.18	-0.5
313.45	723.29	0.13	564	0.18	-0.4
323.23	669.32	0.11	606	0.17	-0.9
323.29	745.60	0.13	595	0.17	+0.9
333.06	689.32	0.11	652	0.15	-1.6
333.10	767.79	0.12	625	0.16	+2.7
343.09	709.67	0.10	689	0.15	-0.5

Tableau F.4 (Suite). Valeurs expérimentales de solubilité d'azote dans les liquides ioniques

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ mim][BETI]					
303.15	663.54	0.11	627	0.16	+3.4
303.15	679.26	0.10	651	0.15	-0.5
313.12	701.51	0.10	699	0.14	-5.9
313.15	685.29	0.10	671	0.15	-1.9
313.15	658.21	0.10	660	0.15	-0.3
323.15	679.21	0.09	754	0.13	+1.7
323.15	723.91	0.10	743	0.13	+3.0
323.16	707.14	0.09	747	0.13	+2.6
333.13	746.59	0.08	990	0.1	+0.7
333.16	700.49	0.07	1014	0.1	-1.5
343.12	769.31	0.05	1438	0.07	-1.0
343.17	721.70	0.05	1424	0.07	+0.1

Tableau F.5. Valeurs expérimentales de solubilité d'hydrogène dans le liquide ionique

T / K	p / 10 ² Pa	x ₂ ^{exp} / 10 ⁻²	K _H / 10 ⁵ Pa	x ₂ / 10 ⁻²	dev / %
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]					
303.17	677.68	0.05	1343	0.07	-0.3
303.18	677.49	0.05	1335	0.07	+0.4
313.15	699.65	0.04	1778	0.06	-0.4
323.15	721.59	0.03	2324	0.04	+0.6
333.12	743.41	0.02	3112	0.03	-1.1
333.16	743.25	0.02	3060	0.03	+0.7
343.12	764.97	0.02	4032	0.02	+0.1
343.13	765.26	0.02	4036	0.02	+0.0

F.2. Propriétés thermodynamiques de solvatation

Tableau F.6. Propriétés thermodynamiques de solvatation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₂ mim][eFAP]			
283	7.071	-13.1	-71.4
293	7.792	-13.5	-72.8
303	8.525	-13.9	-73.9
313	9.269	-14.2	-74.9
323	10.02	-14.4	-75.6
333	10.78	-14.6	-76.2
343	11.54	-14.7	-76.6
[C ₆ mim][eFAP]			
283	6.917	-12.2	-67.6
293	7.600	-12.6	-68.9
303	8.295	-12.9	-70.0
313	8.999	-13.2	-70.9
323	9.712	-13.4	-71.6
333	10.43	-13.6	-72.2
343	11.16	-13.7	-72.6
[C ₈ mim][NTf ₂]			
283	7.431	-12.0	-68.5
293	8.122	-12.3	-69.6
303	8.823	-12.5	-70.5
313	9.532	-12.8	-71.2
323	10.25	-12.9	-71.8
333	10.97	-13.0	-72.1
343	11.69	-13.1	-72.2

Tableau F.6 (Suite). Propriétés thermodynamiques de solvation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₁₀ mim][NTf ₂]			
283	7.212	-12.8	-70.8
293	7.924	-13.0	-71.5
303	8.641	-13.2	-72.0
313	9.362	-13.2	-72.2
323	10.08	-13.2	-72.1
333	10.80	-13.1	-71.8
343	11.52	-12.9	-71.3
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
283	6.988	-12.7	-69.5
293	7.686	-12.8	-69.9
303	8.385	-12.8	-70.0
313	9.085	-12.8	-69.8
323	9.781	-12.6	-69.4
333	10.47	-12.4	-68.6
343	11.15	-12.0	-67.6
[C ₈ mim][BETI]			
283	7.190	-12.3	-68.8
293	7.882	-12.5	-69.5
303	8.579	-12.6	-69.9
313	9.280	-12.7	-70.1
323	9.981	-12.7	-70.1
333	10.68	-12.6	-69.8
343	11.38	-12.4	-69.3

Tableau F.6 (Suite). Propriétés thermodynamiques de solvatation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]			
283	7.149	-10.3	-61.5
293	7.771	-10.7	-63.0
303	8.409	-11.1	-64.4
313	9.059	-11.5	-65.7
323	9.722	-11.9	-66.9
333	10.40	-12.2	-67.9
343	11.08	-12.6	-68.9
[C ₃ mim][C ₁ SO ₃]			
283	9.574	-14.7	-85.6
293	10.43	-14.9	-86.4
303	11.30	-15.1	-86.9
313	12.17	-15.1	-87.2
323	13.04	-15.1	-87.2
333	13.91	-15.0	-86.8
343	14.78	-14.8	-86.2
[C ₃ mim][C ₂ SO ₃]			
283	9.269	-14.6	-84.4
293	10.12	-14.9	-85.4
303	10.98	-15.1	-86.1
313	11.84	-15.2	-86.5
323	12.71	-15.3	-86.6
333	13.57	-15.2	-86.5
343	14.44	-15.1	-86.1

Tableau F.6 (Suite). Propriétés thermodynamiques de solvation du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₃ mim][C ₄ SO ₃]			
283	9.021	-13.5	-79.8
293	9.821	-13.7	-80.3
303	10.63	-13.8	-80.6
313	11.43	-13.8	-80.6
323	12.24	-13.7	-80.3
333	13.04	-13.5	-79.8
343	13.83	-13.2	-78.9
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]			
283	7.478	-12.6	-70.9
293	8.189	-12.7	-71.2
303	8.900	-12.6	-71.1
313	9.610	-12.5	-70.8
323	10.31	-12.3	-70.1
333	11.01	-12.0	-69.2
343	11.70	-11.6	-68.0

Tableau F.7. Propriétés thermodynamiques de solvatation d'éthane dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₆ mim][eFAP]			
283	9.013	-8.42	-61.6
293	9.647	-9.45	-65.2
303	10.32	-10.5	-68.9
313	11.02	-11.7	-72.7
323	11.77	-13.0	-76.7
333	12.56	-14.4	-80.9
343	13.39	-15.8	-85.1
[C ₈ mim][NTf ₂]			
283	8.987	-8.47	-61.7
293	9.623	-9.59	-65.6
303	10.30	-10.8	-69.7
313	11.02	-12.1	-74.0
323	11.78	-13.6	-78.4
333	12.59	-15.1	-83.1
343	13.44	-16.7	-87.9
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
283	9.660	-8.86	-65.4
293	10.33	-9.79	-68.7
303	11.03	-10.8	-72.1
313	11.77	-11.9	-75.6
323	12.55	-13.0	-79.2
333	13.36	-14.2	-82.9
343	14.20	-15.5	-86.7

Tableau F.7 (Suite). Propriétés thermodynamiques de solvation d'éthane dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₈ mim][BETI]			
283	8.394	-10.5	-66.9
293	9.073	-11.1	-68.7
303	9.769	-11.6	-70.5
313	10.48	-12.1	-72.1
323	11.21	-12.6	-73.7
333	11.96	-13.1	-75.2
343	12.72	-13.6	-76.6
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][BETI]			
283	9.537	-4.36	-49.1
293	10.05	-5.81	-54.1
303	10.62	-7.43	-59.6
313	11.25	-9.23	-65.4
323	11.93	-11.2	-71.7
333	12.68	-13.4	-78.3
343	13.50	-15.8	-85.3
[C ₈ mim][C ₄ F ₉ SO ₃]			
283	8.641	-9.71	-64.9
293	9.303	-10.5	-67.5
303	9.991	-11.3	-70.2
313	10.71	-12.1	-72.8
323	11.45	-12.9	-75.5
333	12.22	-13.8	-78.2
343	13.01	-14.8	-81.0

Tableau F.8. Propriétés thermodynamiques de solvatation de protoxyde d'azote dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₂ mim][eFAP]			
283	7.051	-12.1	-67.6
293	7.739	-12.8	-70.0
303	8.452	-13.5	-72.5
313	9.188	-14.2	-74.8
323	9.948	-15.0	-77.1
333	10.73	-15.7	-79.4
343	11.53	-16.4	-81.6
[C ₆ mim][eFAP]			
283	6.556	-12.8	-68.6
293	7.250	-13.3	-70.1
303	7.957	-13.7	-71.4
313	8.677	-14.0	-72.5
323	9.407	-14.3	-73.5
333	10.15	-14.6	-74.3
343	10.89	-14.8	-74.9

Tableau F.9. Propriétés thermodynamiques de solvation d'azote dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₆ mim][eFAP]			
283	15.32	11.8	-12.5
293	15.54	6.14	-32.1
303	15.97	-0.39	-54.0
313	16.63	-7.84	-78.2
323	17.54	-16.3	-105
333	18.73	-25.7	-133
343	20.22	-36.2	-164
[C ₈ mim][NTf ₂]			
283	16.01	7.54	-30.0
293	16.40	2.74	-46.6
303	16.95	-2.77	-65.1
313	17.70	-9.05	-85.5
323	18.67	-16.1	-108
333	19.86	-24.0	-132
343	21.31	-32.8	-158
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
283	14.41	-4.51	-66.9
293	15.09	-4.83	-68.0
303	15.77	-5.15	-69.1
313	16.47	-5.49	-70.2
323	17.18	-5.84	-71.3
333	17.89	-6.20	-72.3
343	18.62	-6.56	-73.4

Tableau F.9 (Suite). Propriétés thermodynamiques de solvation d'azote dans les liquides ioniques

T / K	$\Delta_{\text{solv}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{solv}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₈ mim][BETI]			
283	15.91	17.4	5.17
293	15.98	10.4	-18.9
303	16.30	2.41	-45.9
313	16.90	-6.78	-75.7
323	17.82	-17.2	-108
333	19.08	-28.8	-144
343	20.71	-41.8	-182

Tableau F.10. Propriétés thermodynamiques de solvation d'hydrogène dans le liquide ionique

T / K	$\Delta_{\text{sol}}G$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}S$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]			
283	15.59	-19.2	-123
293	16.84	-20.4	-127
303	18.13	-21.6	-131
313	19.46	-22.8	-135
323	20.82	-24.0	-139
333	22.23	-25.2	-142
343	23.67	-26.4	-146

Annexe G. Données expérimentales de l'étude thermodynamiques de la dissolution du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques par la technique calorimétrique

Tableau G.1. Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₆mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₆ mim][NTf ₂]					
p = 0.53 MPa					
0.078	0.001	0.85	0.01	12.1	0.2
0.078	0.001	0.91	0.07	11.6	0.9
0.089	0.001	0.99	0.08	11.1	1.0
0.098	0.001	1.16	0.03	11.9	0.3
0.109	0.001	1.27	0.05	11.6	0.4
0.116	0.001	1.39	0.07	12.0	0.6
0.121	0.002	1.44	0.06	11.9	0.5
0.128	0.001	1.50	0.10	11.7	0.8
0.129	0.002	1.44	0.08	11.2	0.6
0.138	0.002	1.42	0.11	10.3	0.8
0.140	0.001	1.66	0.02	11.8	0.2
0.143	0.002	1.52	0.05	10.7	0.4
0.150	0.002	1.52	0.05	10.1	0.3
0.154	0.002	1.59	0.03	10.3	0.2
0.155	0.002	1.74	0.04	11.2	0.3
0.164	0.002	1.68	0.04	10.2	0.3
0.167	0.002	1.68	0.02	10.1	0.1
0.170	0.002	1.81	0.07	10.7	0.4
0.172	0.002	1.77	0.04	10.3	0.2
0.176	0.002	1.82	0.07	10.4	0.4
0.180	0.002	1.72	0.04	9.54	0.2
0.183	0.002	1.81	0.03	9.90	0.9
0.185	0.002	1.63	0.05	8.80	1.0

Tableau G.1 (Suite). Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₆mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₆ mim][NTf ₂]					
0.188	0.002	1.65	0.05	8.78	0.3
0.196	0.002	1.88	0.14	9.61	0.4
0.207	0.002	1.69	0.07	8.16	0.6
0.213	0.002	1.84	0.03	8.63	0.5
0.217	0.002	1.81	0.07	8.34	0.8
0.231	0.003	1.72	0.02	7.41	0.6
0.242	0.003	1.78	0.06	7.36	0.8
0.245	0.002	1.81	0.04	7.38	0.2
0.251	0.003	1.83	0.02	7.28	0.4
0.252	0.003	1.67	0.07	6.62	0.3
0.290	0.003	1.83	0.14	6.30	0.2
0.322	0.004	1.64	0.07	5.09	0.3
p = 1.00 MPa					
0.174	0.001	2.02	0.04	11.6	0.2
0.190	0.001	2.16	0.06	11.4	0.3
0.204	0.001	2.25	0.05	11.0	0.3
0.205	0.001	2.30	0.03	11.2	0.2
0.221	0.001	2.50	0.02	11.3	0.1
0.227	0.002	2.58	0.06	11.3	0.3
0.230	0.002	2.62	0.03	11.4	0.1
0.233	0.002	2.73	0.04	11.7	0.2
0.239	0.002	2.78	0.03	11.6	0.1
0.244	0.002	2.83	0.02	11.6	0.1

Tableau G.1 (Suite). Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₆mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₆ mim][NTf ₂]					
0.252	0.002	2.94	0.02	11.7	0.1
0.257	0.002	3.03	0.03	11.8	0.1
0.268	0.002	3.07	0.05	11.5	0.2
0.271	0.002	3.20	0.04	11.8	0.1
0.271	0.002	3.10	0.03	11.4	0.1
0.274	0.002	3.16	0.03	11.5	0.1
0.282	0.002	3.33	0.08	11.8	0.3
0.291	0.002	3.41	0.06	11.7	0.2
0.294	0.002	3.37	0.03	11.5	0.1
0.302	0.002	3.41	0.05	11.3	0.1
0.317	0.002	3.59	0.04	11.3	0.1
0.323	0.002	3.39	0.03	10.5	0.1
0.332	0.002	3.40	0.03	10.2	0.1
0.332	0.002	3.44	0.03	10.4	0.1
0.348	0.002	3.35	0.03	9.62	0.08
0.363	0.002	3.55	0.04	9.80	0.12
0.372	0.003	3.49	0.04	9.39	0.10
0.385	0.003	3.57	0.05	9.29	0.12
0.391	0.003	3.45	0.03	8.84	0.08
0.398	0.003	3.45	0.04	8.67	0.09
p = 2.99 MPa					
0.592	0.003	6.56	0.07	11.1	0.1
0.608	0.003	6.94	0.06	11.4	0.1
0.642	0.003	7.42	0.07	11.6	0.1

Tableau G.1 (Suite). Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₆mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₆ mim][NTf ₂]					
0.651	0.003	7.44	0.04	11.4	0.1
0.704	0.003	7.92	0.04	11.3	0.1
0.757	0.003	8.79	0.04	11.6	0.1
0.848	0.004	9.38	0.07	11.1	0.1
0.881	0.004	9.80	0.06	11.1	0.1
0.892	0.004	10.2	0.06	11.4	0.1
0.907	0.004	9.27	0.08	10.2	0.1
0.921	0.004	9.46	0.09	10.3	0.1
0.946	0.004	9.45	0.06	10.0	0.1
0.961	0.004	10.0	0.06	10.4	0.1
1.030	0.005	9.56	0.08	9.28	0.08
1.091	0.005	9.58	0.08	8.78	0.07
p = 4.92 MPa					
1.049	0.005	10.7	0.1	10.2	0.1
1.164	0.005	11.5	0.1	9.88	0.1
1.212	0.005	13.1	0.1	10.8	0.1
1.317	0.006	13.7	0.1	10.4	0.1
1.404	0.006	14.2	0.1	10.1	0.1
1.544	0.007	15.2	0.1	9.84	0.07
1.612	0.007	14.9	0.4	9.23	0.23
1.711	0.008	15.1	0.4	8.80	0.22
1.742	0.008	15.2	0.4	8.70	0.21
1.815	0.008	15.9	0.1	8.77	0.05

Tableau G.2. Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₈mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₈ mim][NTf ₂]					
p = 0.52 MPa					
0.139	0.002	1.49	0.04	10.7	0.3
0.145	0.002	1.46	0.03	10.1	0.2
0.148	0.002	1.51	0.05	10.2	0.4
0.148	0.002	1.59	0.04	10.8	0.3
0.152	0.002	1.50	0.04	9.88	0.25
0.152	0.002	1.78	0.03	11.7	0.2
0.156	0.002	1.82	0.01	11.7	0.1
0.160	0.002	1.77	0.02	11.0	0.1
0.166	0.002	1.67	0.05	10.1	0.3
0.170	0.002	1.76	0.03	10.3	0.2
0.176	0.002	1.75	0.03	9.94	0.17
0.181	0.002	1.85	0.05	10.2	0.3
0.199	0.002	1.90	0.05	9.54	0.23
0.201	0.002	1.95	0.04	9.71	0.22
0.211	0.002	1.83	0.04	8.66	0.21
0.213	0.002	2.06	0.06	9.70	0.28
0.229	0.003	1.87	0.07	8.16	0.33
0.235	0.003	2.06	0.01	8.76	0.01
0.252	0.003	1.82	0.03	7.20	0.13
0.256	0.003	1.89	0.03	7.41	0.11
p = 1.03 MPa					
0.245	0.002	2.85	0.03	11.7	0.1

Tableau G.2 (Suite). Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le [C₈mim][NTf₂], pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α (mol _{CO₂} / mol _{LI})	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ LI)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ (kJ·mol ⁻¹ CO ₂)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
[C ₈ mim][NTf ₂]					
0.264	0.002	3.07	0.04	11.6	0.1
0.267	0.002	3.31	0.03	12.4	0.1
0.269	0.002	3.09	0.04	11.5	0.2
0.273	0.002	3.35	0.02	12.3	0.1
0.278	0.002	3.27	0.03	11.8	0.1
0.282	0.002	3.29	0.03	11.7	0.1
0.286	0.002	3.48	0.02	12.2	0.1
0.302	0.002	3.47	0.03	11.5	0.1
0.307	0.002	3.56	0.04	11.6	0.1
0.340	0.002	3.50	0.03	10.3	0.1
0.349	0.002	3.70	0.02	10.6	0.1
0.359	0.002	3.58	0.02	9.98	0.06
0.365	0.002	3.69	0.03	10.1	0.10
0.371	0.003	3.47	0.05	9.36	0.12
0.395	0.003	3.57	0.03	9.05	0.07
0.397	0.003	3.70	0.05	9.33	0.12
0.415	0.003	3.81	0.04	9.20	0.11
0.610	0.004	4.00	0.06	6.56	0.10
p = 2.90 MPa					
0.356	0.002	4.30	0.07	12.1	0.2
0.415	0.002	5.00	0.12	12.1	0.3
0.594	0.003	6.74	0.04	11.3	0.1
0.595	0.003	7.30	0.01	12.3	0.0
0.632	0.003	7.62	0.04	12.1	0.1

Tableau G.2 (Suite). Valeurs expérimentales des enthalpies de solution du dioxyde de carbone en fonction de taux de charge dans le $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, pour chaque pression étudiée à 313.15 K

α ($\text{mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{L}}$)	$\delta\alpha$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{Li}$)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_{\text{sol}}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$)	$-\delta \Delta_{\text{sol}}H$
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$					
0.633	0.003	7.84	0.34	12.4	0.5
0.637	0.003	7.57	0.07	11.9	0.1
0.718	0.003	8.22	0.07	11.5	0.1
0.849	0.004	8.87	0.08	10.4	0.1
0.873	0.004	9.14	0.08	10.5	0.1
0.934	0.004	8.82	0.10	9.45	0.10
0.938	0.004	9.42	0.15	10.0	0.2
0.998	0.005	9.03	0.08	9.05	0.08
1.087	0.005	9.48	0.08	8.72	0.07
1.174	0.005	9.55	0.19	8.14	0.16
1.181	0.005	9.79	0.08	8.29	0.07
$p = 5.04\text{ MPa}$					
0.926	0.004	8.87	0.01	9.59	0.00
0.949	0.004	8.63	0.04	9.09	0.05
0.956	0.004	8.64	0.00	9.04	0.01
0.984	0.004	9.43	0.04	9.59	0.04
1.085	0.005	9.60	0.17	8.85	0.16
1.132	0.005	10.8	0.2	9.52	0.14
1.246	0.005	10.7	0.2	8.57	0.13
1.291	0.006	10.0	0.2	7.75	0.13
1.309	0.006	10.7	0.3	8.18	0.20
1.310	0.006	10.7	0.0	8.20	0.01
1.399	0.006	11.3	0.1	8.07	0.04