



HAL
open science

Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement

Anne-Laure Revelli

► **To cite this version:**

Anne-Laure Revelli. Etude thermodynamique des liquides ioniques : applications à la protection de l'environnement. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL039N . tel-01748801

HAL Id: tel-01748801

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748801>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

NANCY UNIVERSITÉ
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE

École Doctorale RP2E
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée par

Anne-Laure REVELLI

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences
de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement

Thèse soutenue publiquement le 17 septembre 2010
devant la commission d'examen :

Président : M. Eric FAVRE

Rapporteurs : M. Jean-Luc DARIDON
M. Jacques JOSE

Examineurs : M. Christophe COQUELET
Mme. Pascale HUSSON
M. Jean-Noël JAUBERT (directeur de thèse)
M. Fabrice MUTELET (co-directeur de thèse)
M. Marek ROGALSKI

Table des matières

Remerciements	9
Introduction	11
I Synthèse bibliographique	13
Introduction	13
I.1 Généralités sur les liquides ioniques	13
I.1.1 Définition	13
I.1.2 Historique	15
I.1.3 Synthèse et Purification des liquides ioniques	16
I.1.3.1 Synthèse	16
I.1.3.2 Purification	16
I.1.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	17
I.1.4.1 Point de fusion	17
I.1.4.2 Stabilité thermique	18
I.1.4.3 Densité	18
I.1.4.4 Viscosité	19
I.1.4.5 Toxicité et biodégradabilité	19
I.1.4.6 Comportement vis-à-vis d'autres solvants	19
I.2 Utilisation des liquides ioniques dans les procédés de séparation	21
I.2.1 Distillation extractive	21
I.2.2 Extraction liquide-liquide	22

I.3	Utilisation des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre . . .	24
I.3.1	Les différents types d'absorbants du CO ₂	25
I.3.2	Solubilités des gaz dans les liquides ioniques	26
II	Etude des interactions {Composés organiques + liquides ioniques}	39
	Introduction	39
II.1	Techniques de mesure des coefficients d'activité à dilution infinie	40
II.1.1	Méthode d'entraînement par gaz inerte ou diluteur	40
II.1.2	La chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC)	40
II.1.2.1	Théorie sur la rétention en chromatographie gaz-liquide . . .	41
II.1.2.2	Le phénomène d'adsorption	45
II.2	Les modèles de solvation	46
II.2.1	Modèle de KAMLET, TAFT et al.	46
II.2.2	Le modèle de solvation de POOLE et al.	48
II.2.3	Le modèle de solvation d'ABRAHAM et al.	49
II.2.4	Méthode de calcul des paramètres LSER	51
II.3	Partie expérimentale	52
II.3.1	Choix des sondes étudiées	52
II.3.2	Préparation des colonnes remplies	53
II.3.3	Instruments et matériels utilisés	55
II.4	Mesures des coefficients d'activité à dilution infinie	56
II.4.1	Influence de l'adsorption interfaciale	56
II.4.2	Influence de la température	61
II.4.3	Comportement général des solutés avec les liquides ioniques	62
II.4.4	Sélectivité des liquides ioniques	63
II.4.4.1	Influence du cation	64
II.4.4.2	Influence de l'anion	65
II.5	Détermination des paramètres LSER des liquides ioniques	67
II.5.1	Détermination des paramètres LSER - Méthode classique	67

II.5.1.1	Paramètres LSER des liquides ioniques	67
II.5.1.2	Influence de l'adsorption interfaciale sur la détermination des paramètres LSER	68
II.5.1.3	Influence de la température sur les paramètres LSER	69
II.5.2	Modèle LSER couplé à une méthode de contribution de groupes «GC-LSER»	70
II.5.2.1	Méthodologie	70
II.5.2.2	Paramètres du modèle GC-LSER	73
II.5.2.3	Prédiction des coefficients de partage pour des liquides ioniques non-inclus dans la banque de donnée	77
Conclusion		79
II.6	Annexes	80
II.6.1	Pressions de vapeur saturante des solutés	80
II.6.2	Densités des solutés	83
II.6.3	Coefficients d'activité à dilution infinie des solutés dans les différents liquides ioniques.	86
II.6.4	Valeurs des paramètres LSER des solutés	100
II.6.5	Prédictions des $\log K_L$ de 99 composés organiques dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER	102
II.6.6	Prédictions des $\log P$ de 98 composés organiques dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER	105
III Utilisation des liquides ioniques comme solvant d'extraction liquide- liquide		115
Introduction		115
III.1	Rappels thermodynamiques sur les équilibres liquide-liquide	116
III.1.1	Potentiel chimique et fugacité	116
III.1.2	Grandeurs d'excès et coefficient d'activité	117
III.1.3	Conditions d'équilibre entre phases	117
III.1.4	Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires	118
III.2	Modèles thermodynamiques	119

III.2.1	Le modèle NRTL	120
III.2.2	Le modèle UNIQUAC	121
III.2.3	L'utilisation des modèles NRTL et UNIQUAC pour la représentation des données d'équilibre liquide-liquide impliquant les LIs	122
III.2.4	Méthode de calcul des paramètres NRTL et UNIQUAC	123
III.3	Partie Expérimentale	124
III.3.1	Choix des liquides ioniques	124
III.3.2	Etude spectroscopique des interactions {Soluté-Liquide Ionique}	125
III.3.3	Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires	126
III.4	Etude par spectroscopie RMN des interactions {Soluté - Liquide Ionique}	127
III.4.1	Etat de l'art	127
III.4.2	Etude du système {Thiophène + [BMIM][SCN]}	128
III.4.3	Etude du système {Thiophène + [DMIM][MP]}	132
III.4.4	Etude du système {Benzène + Liquide Ionique}	132
III.5	Etude thermodynamique des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires {Soluté + n-alcane + Liquide Ionique}	133
III.5.1	Etude des systèmes ternaires {benzène + n-heptane + LI}	133
III.5.2	Séparation des mélange {thiophène + n-alcane} à l'aide des liquides ioniques	137
III.5.2.1	Etude des systèmes ternaires {thiophène + n-heptane + LI}	137
III.5.2.2	Etude des systèmes ternaires { thiophène + n-alcane + [BMIM][SCN]}	141
III.5.3	Séparation des mélanges {alcool primaire + n-alcane} à l'aide des liquides ioniques	143
	Conclusion	149
III.6	Annexes	151
III.6.1	Densimètre à tube vibrant ANTON PAAR DMA 601	151
III.6.1.1	Principe du densimètre	151
III.6.1.2	Description de l'appareillage	152

III.6.1.3 Etalonnage du densimètre	152
III.6.2 Spectre RMN ^1H de la phase riche en n-heptane du mélange ternaire {Benzène + n-Heptane + [BMIM][SCN]}	153
III.6.3 Evolution des déplacements chimiques ^1H pour le système {Thio- phène + [DMIM][MP]}	154
III.6.4 Compositions des lignes d'équilibre des systèmes {Alcool + n-heptane + LIs}	155
IV Solubilités des gaz à effet de serre dans les liquides ioniques	161
Introduction	161
IV.1 Dispositif expérimental	162
IV.1.1 Techniques de mesures	162
IV.1.2 Description du dispositif expérimental : Cellule haute pression à volume variable	163
IV.1.3 Procédure employée pour la préparation des mélanges binaires . . .	164
IV.1.4 Mise au point du protocole expérimental pour la mesure des points de bulle	165
IV.2 Description du modèle PPR78	166
IV.2.1 Présentation du modèle	166
IV.2.2 Méthode d'ajustement des paramètres d'interaction binaire $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$	168
IV.3 Solubilités des gaz dans les liquides ioniques	169
IV.3.1 Solubilités du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques	169
IV.3.1.1 Etude des équilibres liquide-vapeur des systèmes {CO ₂ + LI}	169
IV.3.1.2 Etude de la solubilité du CO ₂ en fonction de la structure du LI	171
IV.3.1.3 Représentation des données expérimentales avec le modèle PPR78	172
IV.3.2 Solubilités du protoxyde d'azote	173

IV.3.2.1	Etude des équilibres liquide-vapeur des systèmes $\{\text{N}_2\text{O} + \text{LI}\}$	173
IV.3.2.2	Etude de la solubilité du N_2O en fonction de la structure du LI	175
IV.3.2.3	Représentation des données expérimentales avec le modèle PPR78	176
IV.4	Extension du modèle PPR78 aux liquides ioniques	177
IV.4.1	Définition des groupes et constitution de la banque de données . . .	177
IV.4.2	Résultats obtenus	179
Conclusion	181
IV.5	Annexes	182
IV.5.1	Points expérimentaux de bulle des systèmes binaires $\{\text{CO}_2 + \text{Liquide Ionique}\}$	182
IV.5.2	Points expérimentaux de bulle des systèmes binaires $\{\text{N}_2\text{O} + \text{Liquide Ionique}\}$	188
IV.5.3	Propriétés critiques et facteurs acentriques des liquides ioniques . .	194
Conclusion générale et Perspectives		197
Résumé		199

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés (LTMP), devenu récemment Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy.

Je tiens tout d'abord à remercier messieurs les professeurs Roland SOLIMANDO, directeur du LTMP, ainsi que Gabriel WILD, directeur du LRGP, pour m'avoir accueillie et intégrée dans leurs laboratoires.

Je remercie le Professeur Jean-Noël JAUBERT, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois années et pour avoir réuni les conditions nécessaires au bon déroulement de mes travaux.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Docteur Fabrice MUTELET, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je le remercie pour ses encouragements, sa compréhension, sa grande disponibilité et son aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain.

Que messieurs les professeurs Jean-Luc DARIDON et Jacques JOSE trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leur présence dans le jury m'honore.

J'assure ma profonde gratitude à monsieur le professeur Eric FAVRE pour avoir accepté de présider cette commission d'examen. Nous nous sommes rencontrés à plusieurs reprises et monsieur FAVRE a toujours manifesté un grand intérêt pour les travaux développés au cours de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Je souhaite également remercier sincèrement les Docteurs Pascale HUSSON et Chris-

tophe COQUELET, ainsi que monsieur le professeur Marek ROGALSKI, pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des membres du laboratoire : Marie BLANCHET, Nathalie HUBERT, Jean-Charles MOÏSE, Michel DIRAND, Hervé SIMONAIRE, Mohammed BOUROUKBA et Dominique PETITJEAN. Je pense également à Lucie JAUBERT et Cornélius SCHRAUWEN, qui m'ont fait la gentillesse d'assister à ma soutenance. Qu'ils trouvent tous ici le témoignage de ma profonde sympathie et de ma gratitude pour leur gentillesse, leur bonne humeur et l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Je voudrais également remercier Romain PRIVAT, qui a été mon voisin de bureau pendant presque trois ans, pour son aide, ses précieux conseils sur le logiciel L^AT_EX et nos nombreuses discussions sur des sujets divers et variés.

Je souhaiterai également remercier mes collègues doctorants et post-doctorants qui ont partagé mon bureau : Karolina, Rachida, Ludivine, Afef, Daniela, Rafik, Junwei et Roberto. Je remercie également les étudiantes espagnoles : Sonia, Maria et Marina, qui ont contribué à ce travail lors de leur stage de Master.

De chaleureux remerciements vont également à l'équipe messine du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux avec qui j'ai réalisé mes enseignements de monitorat. Je pense particulièrement à Nicolas STEIN, Clotilde BOULANGER, Sophie LEGEAI, Nathalie LEClerc et Eric MEUX.

Je tiens à remercier tous mes amis et plus particulièrement Eve qui s'est déplacée jusqu'à Nancy afin d'assister à ma soutenance.

Pour terminer, sans doute le plus important, je voudrais remercier mes parents ainsi que mon frère et toute sa petite famille, qui de près ou de loin, ont toujours su m'offrir leur soutien, leurs encouragements et leur affection.

J'ai une dernière pensée pour mes grand-parents qui ont toujours su me soutenir, même si malheureusement ils ne sont plus présents pour partager ce grand moment avec moi.

A eux je dédie cette thèse.

Introduction

De nos jours, développer des procédés respectueux de l'environnement est devenu une priorité de l'industrie chimique. En effet, les réglementations concernant les rejets de polluants au niveau national et international imposent la réduction de l'utilisation des solvants organiques volatils et la récupération des gaz responsables du réchauffement climatique. En raison de la forte volatilité et de la toxicité non négligeable des solvants traditionnels utilisés dans l'industrie, il est nécessaire de trouver des solutions permettant de maintenir un rythme de production satisfaisant tout en respectant l'environnement.

Depuis de nombreuses années, les industriels ont pour habitude de capturer les gaz à effet de serre à l'aide de solvants tels que la monoéthanolamine. Les problèmes rencontrés avec les solvants aminés se résument à des corrosions élevées, à leur fort taux de dégradation et à un coût énergétique important pour leur régénération. Il faudrait les remplacer par des produits possédant des capacités élevées d'absorption pour les gaz à effet de serre ainsi qu'une meilleure résistance à la dégradation.

Les glycols et le sulfolane sont des solvants largement utilisés dans les procédés de raffinage pour extraire les composés aromatiques et pourraient à moyen terme être substitués par une nouvelle génération de solvants, moins toxiques, moins inflammables et moins polluants.

Un intérêt grandissant est actuellement porté aux liquides ioniques qui d'une part, satisfont ces critères et d'autre part, permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité pour des raisons financières mais aussi par un manque de connaissances fondamentales lié à une importante diversité de liquides ioniques.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement des liquides ioniques en présence de composés organiques afin d'établir leur domaine d'applications dans le génie des procédés.

Après un premier chapitre bibliographique, une étude chromatographique présente les interactions entre composés organiques et liquides ioniques. Les données de rétention

permettent d'estimer la sélectivité à dilution infinie de différents liquides ioniques pour différents problèmes de séparation.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires. Nous nous intéressons à trois problèmes de séparation fréquemment rencontrés dans l'industrie chimique (extraction de composés aromatiques, du thiophène ou des alcools linéaires).

Enfin, le dernier chapitre est dédié à la solubilité des gaz à effet de serre (dioxyde de carbone et protoxyde d'azote) sous haute pression. L'ensemble de ces données expérimentales permettra d'étendre le modèle PPR78, modèle thermodynamique couplant équation d'état cubique et méthode de contributions de groupes.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant des points de fusion inférieurs à 100 °C. Ils possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable. Ce caractère non volatil offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvatation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

Après avoir présenté les liquides ioniques, leurs caractéristiques générales et leurs propriétés de solvants, ce chapitre bibliographique traitera de deux applications possibles des liquides ioniques :

- leur utilisation dans les procédés de séparation ;
- leur utilisation pour la capture des gaz à effet de serre.

La stratégie et la méthodologie des travaux entrepris pour étudier ces applications seront exposées.

I.1 Généralités sur les liquides ioniques

I.1.1 Définition

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C (arbitrairement fixée en référence

à la température d'ébullition de l'eau). La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante [1]. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure I.1). Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums substitués sur les atomes d'azote et de carbone. Les chaînes R_1 , R_2 et R_3 sont le plus souvent des chaînes alkyles cependant il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers. On parle de liquides ioniques à tâche spécifique ou liquide ionique fonctionnalisé. Ce concept a été initialement décrit par DAVIS et al. en 2000 qui les définit comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation. On peut trouver des groupements amines [2], alcools ou éthers [3, 4], acides carboxyliques ou esters [5], thiols [6], vinyl et allyl [7, 8], alcynes [9] ou encore nitriles [10]. Des cations chiraux ont également été synthétisés [11].

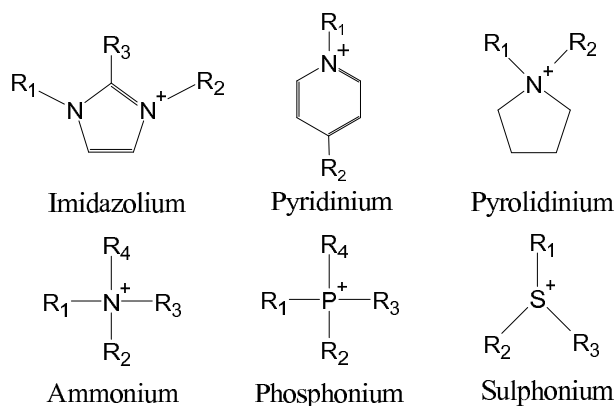


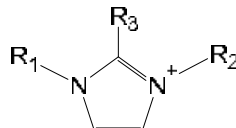
Figure I.1 – Cations des liquides ioniques

Les anions mis en oeuvre peuvent être inorganiques ou organiques. Les anions tétrafluoroborate BF_4^- et hexafluorophosphate PF_6^- sont à la base de nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés comme le trifluoroacétate $CF_3CO_2^-$ sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate $CF_3SO_3^-$ et l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $(CF_3SO_2)_2N^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment, d'autres anions avec des propriétés plus spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux [12] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles [13] ou des bases de Lewis [14]. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés [15, 16].

Nomenclature et acronymes des LI

La dénomination des cations imidazolium ($R_1R_2R_3$ -Imidazolium) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.1 – Nomenclature utilisée pour la dénomination des liquides ioniques.



Nom du cation	R_1	R_2	R_3	acronyme
1,3-diméthylimidazolium	CH ₃	CH ₃	H	DMIM
1-éthyl-3-méthylimidazolium	C ₂ H ₅	CH ₃	H	EMIM
1-butyl-3-méthylimidazolium	C ₄ H ₉	CH ₃	H	BMIM
1-hexyl-3-méthylimidazolium	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	HMIM
1-octyl-3-méthylimidazolium	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	OMIM

Les anions bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, dicyanamide ($(CN)_2N^-$), trifluorométhylsulfonate et tris(pentafluoroéthyle)trifluorophosphate seront respectivement désignés par Tf₂N, DCA, TfO et eFAP.

I.1.2 Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par WALDEN et al. en 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [17]. A cette époque, les scientifiques ont porté peu d'intérêt à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les LIs fut déposé [18]. En effet, HURLEY et al. ont mis au point la première synthèse de LIs à base d'anions chloroaluminate permettant l'électrodépôt à basse température de l'aluminium [19]. Les chloroaluminates constituent la première génération de LIs. Durant les années 1970 et 1980, ces LIs ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des LIs stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulières. En 1992, WILKES et al. ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions [20].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de

ce fait un très grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [1, 15, 21–26].

I.1.3 Synthèse et Purification des liquides ioniques

I.1.3.1 Synthèse

Dans la littérature, on peut trouver de nombreux exemples de synthèse de LIs. Compte tenu du nombre de combinaisons cation-anion possibles, il est impossible de les recenser tous ici. Le principe général mis en oeuvre pour la synthèse de LIs imidazolium consiste à d'abord quaterniser l'amine d'un alkyimidazole en présence d'un halogénoalcane choisi en fonction de la structure ou des propriétés particulières recherchées pour le liquide ionique final. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substitutions nucléophiles :



Ainsi, les sels de fluorures ne pourront pas être obtenus selon ce protocole. La deuxième étape consiste à échanger l'halogénure avec le contre-anion désiré [1, 21].

I.1.3.2 Purification

La pureté des LIs est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut grandement affecter les propriétés physico-chimiques des LIs [27]. Le schéma réactionnel qui régit la synthèse des liquides ioniques indique la présence possible de plusieurs sortes d'impuretés : les réactifs organiques de départ (alkylimidazole), l'eau et les ions halogénures.

Les impuretés volatiles peuvent théoriquement être facilement éliminées du liquide ionique non volatil par évaporation mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles sont leur quantité, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique et la viscosité du liquide ionique. En particulier, les alkyimidazole sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées (par exemple, le méthylimidazole $T_{\text{ébullition}} = 198 \text{ }^{\circ}\text{C}$) et des fortes interactions

avec le liquide ionique. La purification par distillation ne peut être envisagée que sous des conditions de températures élevées et sous un vide très poussé [28,29].

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LIs par dosage Karl-Fischer [27], par spectroscopie infra-rouge [30], par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse [31]. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être également quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique [32], ou par électrophorèse capillaire [33]. La présence des alkyimidazoles, réactifs de départ, peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) [34].

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur.

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques [35–37]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés [27]. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

I.1.4.1 Point de fusion

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur les ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS. Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature, car certains LIs présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. En effet, NGO et al. ont montré que le point de fusion de certains LIs pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis [36]. L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium [35–37]. Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions Tf₂N sont généralement liquides au dessus de -30° à - 50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse

observer leur point de fusion [35].

L'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des LIs a également été étudiée par NGO et al. [36]. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des LIs lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. La longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion [38–41]. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des LIs à base de cations imidazolium combinés à des anions TfO^- ou Tf_2N^- , les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène [42].

I.1.4.2 Stabilité thermique

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C [35]. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Ainsi, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [36].

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

I.1.4.3 Densité

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Dans le cas des LIs alkyylimidazolium, les densités diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente [43]. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité [44]. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{Tf}_2\text{N}^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion [44]. La présence d'impuretés comme l'eau ou les ions halogénures entraîne une diminution de la densité [37].

I.1.4.4 Viscosité

La viscosité des LIs est généralement deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des LIs de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25 °C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 mPa.s.

La viscosité des LIs est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de VAN DER WAALS [45]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de VAN DER WAALS plus fortes [35, 43]. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des LIs constitués de l'anion Tf_2N^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, MACFARLANE et al. ont synthétisé une nouvelle famille de LIs constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [46]. Le liquide ionique [EMIM][DCA] présente une viscosité à 25 °C de 21 mPa.s, permettant son utilisation dans des procédés.

La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.).

I.1.4.5 Toxicité et biodégradabilité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [47–50]. THUY PHAM et al. ont répertorié toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques [51]. Il en ressort plusieurs conclusions.

La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium.

L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement.

I.1.4.6 Comportement vis-à-vis d'autres solvants

- Solubilité dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre im-

portant dans l'étude de leurs propriétés de solvatation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les LIs dialkylimidazolium. Leurs solubilités dans l'eau sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée par le cation. Le Tableau I.2 donne qualitativement la solubilité de quelques liquides ioniques dans l'eau et certains solvants organiques.

Tableau I.2 – Miscibilité des liquides ioniques dans l'eau et dans d'autres solvants [52]. (M : Miscible ; I : Immiscible).

Liquide ionique		Solvant				
		Eau	Méthanol	Acétonitrile	Acétone	n-Hexane
EMIM	PF_6^-	M	M		M	I
	CH_3SO_3^-	M		M	M	
	CF_3SO_3^-	I				
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	I	M	M		
BMIM	Cl^-	M				
	I^-	M				
	PF_6^-	I	M		M	I
	BF_4^-	M	M	M	I	I
	CH_3SO_3^-	M		M	M	
	CF_3SO_3^-	I	M	M		
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	I	M	M		

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'eau contenue dans l'atmosphère [27]. CAMMARATA et al. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions pour des concentrations comprises entre 0,2 et 1.10^{-3} mol.L⁻¹ [53]. La force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{TfO}^- < \text{NO}_3^-$.

- **Solubilité dans des solvants organiques**

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LIs qu'ils sont polaires. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courte chaîne et les cétones, le dichlorométhane et l'acétonitrile. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther [21, 35].

Cette première partie montre que les LIs possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. En particulier, les LIs peuvent être "façonnés" pour une utilisation précise par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent. Ainsi, les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications (voir Figure I.2).

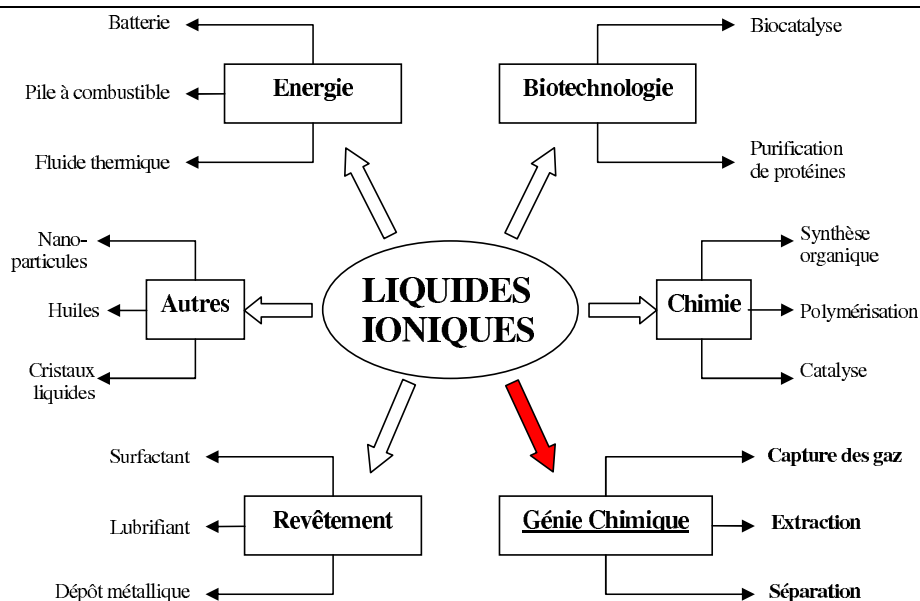


Figure I.2 – Applications des liquides ioniques

I.2 Utilisation des liquides ioniques dans les procédés de séparation

Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire. Grâce à leurs propriétés, les liquides ioniques sont envisagés pour deux techniques de séparation : la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide.

I.2.1 Distillation extractive

La distillation extractive est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope. Un tiers corps, appelé entraîneur, est ajouté au mélange pour modifier la volatilité relative d'un des constituants. Cet entraîneur doit être sélectif vis-à-vis du système à séparer, peu volatil et il ne doit pas former d'azéotrope avec les constituants du mélange à traiter. Lorsqu'on ne connaît pas la totalité du diagramme de phases liquide-vapeur du mélange avec l'entraîneur, la sélectivité de ce dernier est calculée à partir des coefficients d'activité à dilution infinie des constituants du mélange.

De nombreuses études sur la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques dans les liquides ioniques ont montré que ces solvants présentent des

sélectivités élevées pour de nombreux problèmes de séparation [52, 54–60]. L'utilisation de liquides ioniques pour la distillation extractive a déjà été étudiée dans la littérature [61–68]. En effet, les liquides ioniques présentent de nombreux avantages pour la distillation extractive : ils ne sont pas volatils, ils sont capables de dissoudre une large gamme de composés organiques, ils sont peu visqueux aux températures d'opération et ils sont peu corrosifs par rapport aux autres solvants. L'utilisation des liquides ioniques dans ce type de procédés doit donc être envisagée, cependant l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques reste nécessaire pour le dimensionnement du procédé.

I.2.2 Extraction liquide-liquide

Les liquides ioniques sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en trois catégories :

- **Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants**

Les biocarburants sont envisagés comme une alternative aux carburants d'origine fossile. Les alcools : méthanol, éthanol, 1-propanol et 1-butanol peuvent être produits à partir de la biomasse par fermentation et sont donc considérés comme de bons candidats pour ce type de carburant. Lors de sa production, l'alcool synthétisé se trouve en mélange avec de l'eau et d'autres composés organiques. Des procédés de séparation sont donc nécessaires afin d'extraire l'alcool. La distillation est la technique généralement utilisée, mais elle est très coûteuse énergétiquement et requiert une installation lourde pour arriver à la pureté désirée [69]. L'extraction liquide-liquide à l'aide de liquides ioniques est donc proposée comme procédé alternatif [69–72]. Pour cela, des liquides ioniques hydrophobes constitués généralement de l'anion $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ou $[\text{PF}_6]$ sont utilisés. L'étude du système $\{1\text{-butanol} + \text{eau} + [\text{HMIM}][\text{eFAP}]\}$ [69] montre que ce liquide ionique présente une très bonne sélectivité (de l'ordre de 300) ainsi qu'un important coefficient de partage pour le 1-butanol. On peut donc envisager ce solvant pour ce type d'applications.

- **Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage**

La séparation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène ou xylène) des hydrocarbures aliphatiques (butane au décane) est difficile car ces composés ont des températures d'ébullitions voisines et certains mélanges forment des azéotropes. L'un des procédés utilisés pour la séparation de ces mélanges est l'extraction liquide-liquide avec des solvants organiques polaires comme le sulfolane [73]. Cependant,

la purification et la régénération du sulfolane nécessitent une importante quantité d'énergie. L'utilisation des liquides ioniques comme solvant de remplacement a donc été largement étudiée dans la littérature [74–79]. La solubilité des n-alcanes est très faible dans les liquides ioniques, ce qui implique une sélectivité élevée. Arce et al. ont démontré que le liquide ionique [EMIM][Tf₂N] est plus performant que le sulfolane pour la récupération des composés aromatiques [77].

- **Désulfuration des carburants**

La combustion des carburants est la source principale d'émissions de dioxyde de soufre, responsable des pluies acides. Une directive de l'Union Européenne a récemment fixé la teneur en soufre des carburants pétroliers : celle-ci ne doit pas excéder 10 ppm. De telles spécifications imposent de réaliser une désulfuration de plus en plus poussée des produits pétroliers par des procédés performants et économiques. L'extraction des composés organiques soufrés (thiophène, dibenzothiophène) à l'aide de liquides ioniques a été proposée pour la première fois par BÖSSMAN et al. [80] et de nombreuses études ont suivi [81–86]. Dans ces travaux, l'influence de la nature du liquide ionique sur l'efficacité de l'extraction a été examinée. D'après les résultats obtenus, le choix du cation semble être plus important que le choix de l'anion pour optimiser la sélectivité. A titre d'exemple, les liquides ioniques constitués du cation alkylméthylpyridinium présentent des taux d'extraction pour les composés soufrés supérieurs à 70 % [85]. Ces cations couplés aux anions thiocyanate ou éthanoate offrent les plus grandes performances d'extraction.

Dans ces travaux, l'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires est réalisée afin d'évaluer thermodynamiquement la capacité du liquide ionique à extraire le soluté désiré. La modélisation de ces données est indispensable pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés. La plupart des données expérimentales sont corrélées à l'aide de modèles thermodynamiques classiques de coefficients d'activités : NRTL, UNIQUAC ou électrolyte-NRTL [69, 74, 76, 82, 87–90]. Simoni et al. ont démontré que ces modèles peuvent être utilisés pour prédire des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires, néanmoins ils doivent être améliorés [89]. Des approches purement prédictives ont également été envisagées. Par exemple, le modèle COSMO-RS, qui consiste à caractériser le comportement d'un mélange à partir d'une description quantique des molécules qui le composent, a déjà été utilisé pour prédire les équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires impliquant les liquides ioniques mais les résultats ne sont pas satisfaisants [91].

I.3 Utilisation des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre

Le réchauffement climatique trouve son origine dans l'augmentation de l'effet de serre, ce phénomène est dû à la fine couche de gaz qui enveloppe la Terre et qui retient à sa surface une partie du rayonnement solaire. Les deux principaux gaz responsables de l'effet de serre sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Les autres gaz à effet de serre (GES) sont le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Leur présence est bénéfique car sans eux la température à la surface de la Terre ne dépasserait pas les $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, depuis le milieu du 18^{ème} siècle, les émissions anthropiques des GES ont fortement augmenté. Entre 1970 et 2004, les rejets annuels de CO_2 , le principal gaz à effet de serre anthropique, sont passés de 21 à 38 gigatonnes (Gt), soit une progression d'environ 80 %, et représentaient 77 % des émissions totales des GES anthropiques en 2004 (voir Figure I.3). Ces dernières années, une attention particulière

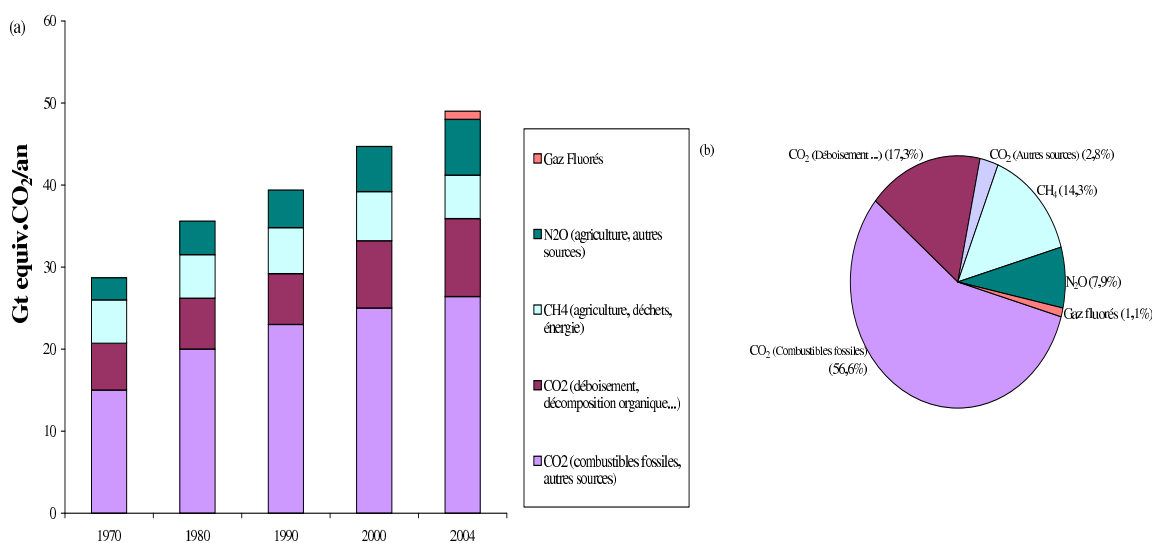


Figure I.3 – a) Émissions annuelles et mondiales des gaz à effet de serre entre 1970 et 2004. (b) Parts respectives des différents gaz à effet de serre de source anthropique dans les émissions totales de 2004 (en équivalent-CO₂). SOURCE : GIEC, *Changements climatiques 2007-Rapport de synthèse*.

a été dédiée aux réductions des émissions de dioxyde de carbone. Il existe deux types de solutions pour cela :

- réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices de GES,
- capter et stocker le CO_2 produit.

Parmi les différentes techniques possibles pour la capture du CO₂ dans les effluents industriels ou dans les gisements de gaz naturels, l'absorption par des solvants est la technique la plus utilisée actuellement et fait l'objet de nombreux développements [92]. Le choix de l'absorbant idéal repose sur un taux de charge important, une faible énergie de régénération, une faible tension de vapeur et une grande stabilité thermique. Les liquides ioniques ont été proposés comme alternatives aux solvants volatils et corrosifs classiquement utilisés dans des procédés de capture du CO₂ tels que les solutions aqueuses d'alcanolamines (monoéthanolamine, diéthanolamine,...) [93–97].

Après avoir analysé les différents types d'absorbants utilisés actuellement pour la séparation et la capture du CO₂, nous nous intéresserons à l'intérêt porté ces dernières années aux liquides ioniques pour ce type d'applications.

I.3.1 Les différents types d'absorbants du CO₂

Il existe actuellement trois catégories de solvants d'absorption connues et utilisées pour la capture du CO₂ :

- **les solvants chimiques :**

Le processus d'absorption du CO₂ par un solvant chimique est caractérisé par une réaction chimique. Les solutions d'alcanolamines sont les solvants chimiques les plus couramment utilisés dans les procédés d'absorption des gaz acides. Leurs réactivités élevées avec le CO₂ et leurs disponibilités à bas prix sont les principaux avantages de cette famille de composés. Les amines les plus réactives sont les amines primaires telles que la monoéthanolamine (MEA). Bien que ces solutions aqueuses d'alcanolamines soient efficaces pour absorber le CO₂, l'utilisation de ces solvants présente plusieurs inconvénients tels que leur coût énergétique élevé nécessaire pour la régénération du solvant, leur corrosion et leur possible dégradation [98,99]. En effet, la monoéthanolamine réagit irréversiblement avec des composés soufrés tels que le sulfure de carbone (CS), le disulfure de carbone (CS₂) et les mercaptans. De plus, sa pression de vapeur relativement élevée entraîne des pertes importantes par évaporation. Enfin, les amines primaires sont les plus corrosives. Lors de la réaction avec le CO₂, la formation d'ions carbamate aggrave les problèmes de corrosion car ces ions forment des complexes avec les ions ferreux ou ferriques. Ainsi, l'utilisation des solutions d'amines primaires nécessite l'ajout d'inhibiteurs de corrosion [100].

- **les solvants physiques :**

Les solvants physiques réalisent l'absorption des gaz par dissolution dans le liquide, sans réaction chimique. L'intérêt des procédés par solvants physiques réside dans le fait que la régénération du solvant peut se faire par simple abaissement de pression,

de façon plus économique que les solvants chimiques [101]. Les plus connus sont : le Purisol (N-méthylpyrrolidone), le Rectisol (méthanol) et le Selexol (diméthyléther de polyéthylène glycol), fréquemment utilisés dans les unités de production d'hydrogène par gazéification du charbon. Le solvant Sélexol est un mélange de plusieurs diméthyléther de polyéthylèneglycol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]$ où n peut varier entre 3 et 9. Le Selexol a plusieurs avantages : il est inerte chimiquement, non-toxique et non-corrosif. De plus, il présente des pressions de vapeur faibles ainsi qu'une forte solubilité pour les gaz acides. Le principal inconvénient du Selexol est son affinité importante pour les hydrocarbures et l'eau. Peu de données ont été publiées sur la solubilité des gaz dans le Selexol. Cependant, l'influence du degré de polymérisation sur les solubilités du CO_2 dans certains diméthyléther de polyéthylèneglycol ont été étudiés par SCIAMANNA et al. [102]. Ils ont montré que la présence d'eau entraînait une diminution de la solubilité du CO_2 . Enfin, le procédé d'absorption est plus efficace pour des pressions partielles de CO_2 élevées [103].

- **les solvants hybrides :**

Les solvants dits «hybrides» utilisés pour l'absorption des gaz acides sont constitués de mélanges de solvant chimique et de solvant physique. L'utilisation de ces mélanges permet de combiner leurs avantages. Ces mélanges peuvent être des solutions aqueuses d'alcanolamines dans lesquels l'eau est remplacée en partie ou complètement par un solvant physique [104–107]. Le procédé Sulfinol, développé par SHELL, est un exemple de procédé hybride, largement utilisé pour le traitement du gaz naturel et des gaz de synthèse. Le solvant est un mélange de sulfolane, d'une alcanolamine : la diisopropanolamine ou la méthyl-diéthanolamine, en solution aqueuse. La double fonctionnalité des solvants hybrides rend le procédé plus efficace. De plus, le procédé consomme moins d'énergie et la capacité d'absorption est améliorée. Cependant, l'absorption des hydrocarbures est plus élevée que dans les procédés d'absorption purement chimique.

I.3.2 Solubilités des gaz dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques peuvent être considérés comme de bons candidats pour la capture des GES compte tenu de leurs propriétés intéressantes [108, 109]. De nombreuses études sont dédiées à l'étude de la solubilité des gaz et plus particulièrement à la solubilité du CO_2 dans les LIs [110–123].

Ces travaux ont montré que les LIs peuvent être très sélectifs vis-à-vis de certains gaz. Ainsi, certains LIs présentent une forte affinité avec le CO_2 sans pour autant absorber l'azote N_2 ou le méthane CH_4 [110, 112, 116].

De plus, l'absorption du CO_2 par les LIs est un phénomène physique : elle ne met en jeu que des interactions de faible énergie, sans réaction chimique. Par exemple, l'absorption du CO_2 au sein du LI [HMIM][Tf_2N] dégage une enthalpie de 300 kJ par kilogramme de CO_2 à 313 K [124], soit 85 % moins que pour la MEA (1840 kJ/kg [125]). L'énergie requise pour la régénération d'un liquide ionique est donc considérablement réduite par rapport à une amine.

Le caractère non-volatil des LIs limite les pertes de solvant dans les fumées traitées et/ou dans les gaz séparés.

Les LIs sont stables thermiquement, ce qui autorise la récupération du CO_2 sans refroidissement préalable des fumées.

Enfin, en fonction de leur structure, ils peuvent être immiscibles avec l'eau, non inflammables, et considérés comme non toxiques.

ANTHONY et al. ont mesuré la solubilité de différents gaz dans plusieurs liquides ioniques constitués du cation BMIM⁺ [112]. Le CO_2 et N_2O sont les gaz les plus solubles dans les LIs suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LIs sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques.

Bien que les LIs forment des systèmes biphasiques avec le CO_2 pour des concentrations élevées en CO_2 , la solubilité du dioxyde de carbone dans les LIs est relativement importante du fait de son moment quadripolaire élevé et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI. La solubilité du CO_2 est contrôlée par la nature de l'anion et les solubilités les plus élevées sont obtenues avec l'anion Tf_2N^- .

Bien que la solubilité du CO_2 soit importante dans les LIs, elle est limitée pour des fortes pressions partielles et des fortes concentrations de CO_2 . Ainsi, de nouveaux liquides ioniques à tâche spécifique ont été proposés [126, 127]. BATES et al. ont greffé une fonction amine primaire sur un cation imidazolium afin de coupler l'absorption chimique et physique. Ce liquide ionique est capable d'absorber réversiblement une mole de CO_2 pour deux moles de LI ce qui est comparable aux capacités d'absorption obtenues avec la MEA. Néanmoins, ces nouveaux LIs présentent des viscosités élevées dues aux fortes interactions par liaison hydrogène entre la fonction amine ($-\text{NH}_2$) et l'anion [128, 129].

Des mélanges hybrides composés d'alcanolamine (MEA) et de liquide ionique [RMIM][Tf_2N] ont également été étudiés [130]. Dans ce cas, la solubilité du CO_2 dans ce mélange est de 1 mole de CO_2 absorbée pour 1 mole de solution MEA-LI. La capture du gaz est également réversible.

Enfin, l'utilisation des membranes représente un mécanisme alternatif pour la séparation des gaz tels que CO_2/N_2 et CO_2/CH_4 [131–133]. Etant donné le caractère sélectif des LIs, ils ont été envisagés comme constituants des membranes liquides supportées [134–136]. Ces membranes sont constituées d'un polymère sur lequel un liquide est immobilisé. Le principal inconvénient de ces membranes est l'évaporation de la phase liquide qui entraîne la dégradation de la membrane. SCOVAZZO et al. ont été les premiers à proposer une membrane avec la phase liquide constituée d'un LI [134] ce qui conduit à des valeurs de perméabilité et de sélectivités élevées par rapport aux valeurs obtenues avec des membranes classiques. Cependant, le liquide ionique est «détaché» de la membrane lorsque la pression à travers la membrane dépasse les forces capillaires permettant sa fixation sur le polymère. Pour répondre à ce type de problèmes, ce groupe de recherche a synthétisé des liquides ioniques polymériques (i.e. le polymère qui compose la membrane est constitué d'un monomère à base d'imidazolium) [96].

Bibliographie

- [1] WASSERSCHIED, P.; WELTON, T., *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. **2008**.
- [2] BATES, E.; MAYTON, R.; NTAI, I.; DAVIS JR., J., 'CO₂ capture by a task-specific ionic liquid'. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6, 926–927.
- [3] BRANCO, L.; ROSA, J.; MOURA RAMOS, J.; AFONSO, C., 'Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids'. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 16, 3671–3677.
- [4] SCHREKKER, H.; STRACKE, M.; SCHREKKER, C.; DUPONT, J., 'Ether-functionalized imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids for improved water miscibilities'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 22, 7389–7392.
- [5] FEI, Z.; ANG, W.; GELDBACH, T.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P., 'Ionic solid-state dimers and polymers derived from imidazolium dicarboxylic acids'. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 15, 4014–4020.
- [6] ITOH, H.; NAKA, K.; CHUJO, Y., 'Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation'. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10, 3026–3027.
- [7] FEDICHEVA, N.; NINNI, L.; MAURER, G., 'Phase equilibrium of aqueous systems containing 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate'. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 6, 2228–2232.
- [8] ZHAO, D.; FEI, Z.; GELDBACH, T.; SCOPELLITI, R.; LAURENCZY, G.; DYSON, P., 'Allyl-functionalised ionic liquids : Synthesis, characterisation, and reactivity'. *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 3, 665–675.
- [9] FEI, Z.; ZHAO, D.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P., 'Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts'. *Organometallics.* **2004**, *23*, 7, 1622–1628.
- [10] ZHAO, D.; FEI, Z.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P., 'Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality'. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6, 2197–2205.
- [11] WASSERSCHIED, P.; BÖSMANN, A.; BOLM, C., 'Synthesis and properties of ionic liquids derived from the chiral pool'. *Chem. Commun.* **2002**, *3*, 200–201.
- [12] FUKUMOTO, K.; OHNO, H., 'Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids'. *Chem. Commun.* **2006**, *29*, 3081–3083.
- [13] ZHAO, D.; FEI, Z.; OHLIN, C.; LAURENCZY, G.; DYSON, P., 'Dual-functionalised ionic liquids : Synthesis and characterisation of imidazolium salts with a nitrile-functionalised anion'. *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 21, 2500–2501.
- [14] MACFARLANE, D.; PRINGLE, J.; JOHANSSON, K.; FORSYTH, S.; FORSYTH, M., 'Lewis base ionic liquids'. *Chem. Commun.* **2006**, *18*, 1905–1917.
- [15] WELTON, T., 'Ionic liquids in catalysis'. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 21-24, 2459–2477.

- [16] OLIVIER-BOURBIGOU, H. ; MAGNA, L., 'Ionic liquids : Perspectives for organic and catalytic reactions'. *J. Mol. Catal. A.* **2002**, *182-183*, 419–437.
- [17] WALDEN, P., 'Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts'. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*. **1914**.
- [18] WIER, T.P. ; HURLEY, F. *US Pat. 4,446,349*. **1948**.
- [19] WIER, T.P. ; HURLEY, F., 'The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature'. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*.
- [20] WILKES, J. ; ZAWOROTKO, M., 'Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids'. *Chem. Commun.* **1992**, *13*, 965–967.
- [21] WELTON, T., 'Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis'. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 8, 2071–2083.
- [22] SUN, P. ; ARMSTRONG, D., 'Ionic liquids in analytical chemistry'. *Anal. Chim. Acta.* **2010**, *661*, 1, 1–16.
- [23] POOLE, C. ; POOLE, S., 'Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids'. *J. Chromatogr. A.* **2010**, *1217*, 16, 2268–2286.
- [24] ITO, Y. ; NOHIRA, T., 'Non-conventional electrolytes for electrochemical applications'. *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 15-16, 2611–2622.
- [25] ENDRES, F., 'Ionic liquids : Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors'. *ChemPhysChem.* **2002**, *3*, 2, 144–154.
- [26] ABBOTT, A. ; RYDER, K. ; KÖNIG, U., 'Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids'. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2008**, *86*, 4, 196–204.
- [27] SEDDON, K. ; STARK, A. ; TORRES, M.J., 'Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids'. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 12, 2275–2287.
- [28] EARLE, M. ; ESPERANÇA, J. ; GILEA, M. ; LOPES, J. ; REBELO, L. ; MAGEE, J. ; SEDDON, K. ; WIDEGREN, J., 'The distillation and volatility of ionic liquids'. *Nature.* **2006**, *439*, 7078, 831–834.
- [29] TAYLOR, A. ; LOVELOCK, K. ; DEYKO, A. ; LICENCE, P. ; JONES, R., 'High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8, 1772–1783.
- [30] CAMMARATA, L. ; KAZARIAN, S. ; SALTER, P. ; WELTON, T., 'Molecular states of water in room temperature ionic liquids'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 23, 5192–5200.
- [31] ALFASSI, Z. ; HUIE, R. ; MILMAN, B. ; NETA, P., 'Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water'. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1, 159–164.
- [32] VILLAGRÁN, C. ; DEETLEFS, M. ; PITNER, W. ; HARDACRE, C., 'Quantification of Halide in Ionic Liquids Using Ion Chromatography'. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 7, 2118–2123.
- [33] BERTHIER, D. ; VARENNE, A. ; GAREIL, P. ; DIGNE, M. ; LIENEMANN, C.-P. AND MAGNA, L. ; OLIVIER-BOURBIGOU, H., 'Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids'. *Analyst.* **2004**, *129*, 12, 1257–1261.

-
- [34] HOLBREY, J. ; SEDDON, K. ; WAREING, R., 'A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors'. *Green Chem.* **2001**, *3*, 1, 33–36.
- [35] BONHÔTE, P. ; DIAS, A.P. ; PAPAGEORGIOU, N. ; KALYANASUNDARAM, K. ; GRÄTZEL, M., 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts'. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5, 1168–1178.
- [36] NGO, H. ; LECOMPTE, K. ; HARGENS, L. ; MCEWEN, A., 'Thermal properties of imidazolium ionic liquids'. *Thermochim. Acta.* **2000**, *357-358*, 97–102.
- [37] HUDDLESTON, J. ; VISSER, A. ; REICHERT, W. ; WILLAUER, H. ; BROKER, G. ; ROGERS, R., 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation'. *Green Chem.* **2001**, *3*, 4, 156–164.
- [38] HOLBREY, J. ; SEDDON, K., 'The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals'. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133–2139.
- [39] VISSER, A. ; HOLBREY, J. ; ROGERS, R., 'Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations'. *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2484–2485.
- [40] DZYUBA, S. ; BARTSCH, R., 'New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetrical imidazolium cations'. *Chem. Commun.* **2001**, *16*, 1466–1467.
- [41] CHUN, S., D.S.B.R., 'Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether'. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 15, 3737–3741.
- [42] PRINGLE, J. ; GOLDING, J. ; BARANYAI, K. ; FORSYTH, C. ; DEACON, G. ; SCOTT, J. ; MACFARLANE, D., 'The effect of anion fluorination in ionic liquids - Physical properties of a range of bis(methanesulfonyl)amide salts'. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 10, 1504–1510.
- [43] MARSH, K. ; BOXALL, J. ; LICHTENTHALER, R., 'Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review'. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 1, 93–98.
- [44] FREDLAKE, C. ; CROSTHWAITE, J. ; HERT, D. ; AKI, S. ; BRENNECKE, J., 'Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids'. *J. Chem. Eng. Data.* **2004**, *49*, 4, 954–964.
- [45] GREAVES, T. ; DRUMMOND, C., 'Protic ionic liquids : Properties and applications'. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1, 206–237.
- [46] MACFARLANE, D. ; FORSYTH, S. ; GOLDING, J. ; DEACON, G., 'Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion'. *Green Chem.* **2002**, *4*, 5, 444–448.
- [47] STOLTE, S. ; MATZKE, M. ; ARNING, J. ; BÖSCHEN, A. ; PITNER, W.R. ; WELZBIERMANN, U. ; JASTORFF, B. ; RANKE, J., 'Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids'. *Green Chem.* **2007**, *9*, 11, 1170–1179.
-

- [48] MATZKE, M.; STOLTE, S.; THIELE, K.; JUFFERNHOLZ, T.; ARNING, J.; RANKE, J.; WELZ-BIERMANN, U.; JASTORFF, B., 'The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery'. *Green Chem.* **2007**, *9*, 11, 1198–1207.
- [49] RANKE, J.; MÜLLER, A.; BOTTIN-WEBER, U.; STOCK, F.; STOLTE, S.; ARNING, J.; STÖRMANN, R.; JASTORFF, B., 'Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity'. *Ecotox. Environ. Safe.* **2007**, *67*, 3, 430–438.
- [50] JASTORFF, B.; MÖLTER, K.; BEHREND, P.; BOTTIN-WEBER, U.; FILSER, J.; HEIMERS, A.; ONDRUSCHKA, B.; RANKE, J.; SCHAEFER, M.; SCHRÖDER, H.; STARK, A.; STEPNOWSKI, P.; STOCK, F.; STÖRMANN, R.; STOLTE, S.; WELZ-BIERMANN, U.; ZIEGERT, S.; THÖMING, J., 'Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids - Basis for an eco-design of sustainable products'. *Green Chem.* **2005**, *7*, 5, 362–372.
- [51] THUY PHAM, T.; CHO, C.W.; YUN, Y.S., 'Environmental fate and toxicity of ionic liquids : A review'. *Water Res.* **2010**, *44*, 2, 352–372.
- [52] POOLE, C., 'Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids'. *J. Chromatogr. A.* **2004**, *1037*, 1-2, 49–82.
- [53] CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S.; SALTER, P.; WELTON, T., 'Molecular states of water in room temperature ionic liquids'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 23, 5192–5200.
- [54] HEINTZ, A.; KULIKOV, D.; VEREVKIN, S., 'Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide using gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2002**, *47*, 4, 894–899.
- [55] HEINTZ, A.; KULIKOV, D.; VEREVKIN, S., 'Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-N-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 8, 1341–1347.
- [56] LETCHER, T.; SOKO, B.; RAMJUGERNATH, D.; DEENADAYALU, N.; NEVINES, A.; NAICKER, P., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2003**, *48*, 3, 708–711.
- [57] MUTELET, F.; JAUBERT, J.N., 'Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography'. *J. Chromatogr. A.* **2006**, *1102*, 1-2, 256–267.
- [58] MUTELET, F.; JAUBERT, J.N.; ROGALSKI, M.; HARMAND, J.; SINDT, M.; MIELOSZYNSKI, J.L., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-(meth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium bromide using inverse gas chromatography'. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 12, 3773–3785.
- [59] DOMAŃSKA, U.; MARCINIAK, A., 'Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate'. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 41, 11984–11988.

- [60] DOMAŃSKA, U. ; MARCINIAK, A., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 4-methyl-N-butyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 12, 1350–1355.
- [61] SEILER, M. ; JORK, C. ; KAVARNOU, A. ; ARLT, W. ; HIRSCH, R., ‘Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids’. *AIChE J.* **2004**, *50*, 10, 2439–2454.
- [62] LEI, Z. ; ARLT, W. ; WASSERSCHIED, P., ‘Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids’. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *241*, 1-2, 290–299.
- [63] ARCE, A. ; EARLE, M. ; RODRÍGUEZ, H. ; SEDDON, K., ‘Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl) sulfonylamide’. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1, 70–74.
- [64] ORCHILLÉS, A. ; MIGUEL, P. ; VERCHER, E. ; MARTÍNEZ-ANDREU, A., ‘Ionic liquids as entrainers in extractive distillation : Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate’. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 1, 141–147.
- [65] GE, Y. ; ZHANG, L. ; YUAN, X. QND GENG, W. ; JI, J., ‘Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol)’. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 8, 1248–1252.
- [66] PEREIRO, A. ; RODRÍGUEZ, A., ‘Separation of ethanol-heptane azeotropic mixtures by solvent extraction with an ionic liquid’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3, 1579–1585.
- [67] LI, Q. ; ZHANG, J. ; LEI, Z. ; ZHU, J. ; WANG, B. ; HUANG, X., ‘Isobaric vapor-liquid equilibrium for (Propan-2-ol + Water + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate)’. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, *54*, 9, 2785–2788.
- [68] ORCHILLÉS, A. ; MIGUEL, P. ; VERCHER, E. ; MARTÍNEZ-ANDREU, A., ‘Using 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate as an entrainer for the extractive distillation of ethanol + water mixtures’. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 4, 1669–1674.
- [69] SIMONI, L. ; CHAPEAUX, A. ; BRENNECKE, J. ; STADTHERR, M., ‘Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids’. *Comput. Chem. Eng.* **2010**, *Sous presse*.
- [70] CHAPEAUX, A. ; SIMONI, L. ; RONAN, T. ; STADTHERR, M. ; BRENNECKE, J., ‘Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide’. *Green Chem.* **2008**, *10*, 12, 1301–1306.
- [71] SWATLOSKI, R. ; VISSER, A. ; REICHERT, W. ; BROKER, G. ; FARINA, L. ; HOLBREY, J. ; ROGERS, R., ‘On the solubilization of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids’. *Green Chem.* **2002**, *4*, 2, 81–87.
- [72] NAJDANOVIC-VISAK, V. ; ESPERANÇA, J. ; REBELO, L. ; DA PONTE, M. ; GUEDES, H. ; SEDDON, K. ; SZYDLOWSKI, J., ‘Phase behaviour of room temperature ionic liquid solutions : An unusually large co-solvent effect in (water + ethanol)’. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 10, 1701–1703.
- [73] CHEN, J. ; DUAN, L. ; MI, J. ; FEIO, W. ; LI, Z., ‘Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure’. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *173*, 1, 109–119.

- [74] ARCE, A.; EARLE, M.; RODRÍGUEZ, H.; SEDDON, K., 'Separation of benzene and hexane by solvent extraction with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ionic liquids : Effect of the alkyl-substituent length'. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 18, 4732–4736.
- [75] ZHU, J.Q.; CHEN, J.; LI, C.Y.; FEI, W.Y., 'Centrifugal extraction for separation of ethylbenzene and octane using 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid as extractant'. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 2, 237–240.
- [76] ARCE, A.; EARLE, M.; RODRÍGUEZ, H.; SEDDON, K.; SOTO, A., '1-Ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide as solvent for the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by liquid extraction'. *Green Chem.* **2008**, *10*, 12, 1294–1300.
- [77] ARCE, A.; EARLE, M.; RODRÍGUEZ, H.; SEDDON, K.; SOTO, A., 'Bis(trifluoromethyl)sulfonylamide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes : Effect of the nature of the cation - Extension to C₇- and C₈- fractions'. *Green Chem.* **2009**, *11*, 3, 365–372.
- [78] MEINDERSMA, G.; PODT, A.; DE HAAN, A., 'Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures'. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *87*, 1, 59–70.
- [79] CASSOL, C.; UMPIERRE, A.; EBELING, G.; FERRERA, B.; CHIARO, S.; DUPONT, J., 'On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids'. *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 7, 593–605.
- [80] BÖSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHMITZ, C.; WASSERSCHIED, P., 'Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids'. *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2494–2495.
- [81] ESSER, J.; WASSERSCHIED, P.; JESS, A., 'Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids'. *Green Chem.* **2004**, *6*, 7, 316–322.
- [82] ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A., 'Gasoline desulfurization using extraction with [C₈mim][BF₄] ionic liquid'. *AIChE J.* **2007**, *53*, 12, 3108–3115.
- [83] MOCHIZUKI, Y.; SUGAWARA, K., 'Removal of organic sulfur from hydrocarbon resources using ionic liquids'. *Energy Fuels.* **2008**, *22*, 5, 3303–3307.
- [84] GAO, H.; LUO, M.; XING, J.; WU, Y.; LI, Y.; LI, W.; LLU, Q.; LIU, H., 'Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 21, 8384–8388.
- [85] HOLBREY, J.; LÓPEZ-MARTIN, I.; ROTHENBERG, G.; SEDDON, K.; SILVERO, G.; ZHENG, X., 'Desulfurisation of oils using ionic liquids : Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency'. *Green Chem.* **2008**, *10*, 1, 87–92.
- [86] FRANCISCO, M.; ARCE, A.; SOTO, A., 'Ionic liquids on desulfurization of fuel oils'. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *Sous presse*.
- [87] LETCHER, T.; DEENADAYALU, N., 'Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octyl-imidazolium chloride + benzene + an alkane at T = 298.2 K and 1 atm'. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 1, 67–76.

-
- [88] MEINDERSMA, G. ; PODT, A. ; DE HAAN, A., ‘Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid’. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 1-2, 158–168.
- [89] SIMONI, L. ; LIN, Y. ; BRENNECKE, J. ; STADTHERR, M., ‘Modeling liquid-liquid equilibrium of ionic liquid systems with NRTL, electrolyte-NRTL, and UNIQUAC’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 1, 256–272.
- [90] ALONSO, L. ; ARCE, A. ; FRANCISCO, M. ; SOTO, A., ‘Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C₇, C₁₂, and C₁₆) using the ionic liquid [C₈mim][BF₄]’. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 6, 966–972.
- [91] BANERJEE, T. ; VERMA, K. ; KHANNA, A., ‘Liquid-liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS : Effect of cation and anion dissociation’. *AIChE J.* **2008**, *54*, 7, 1874–1885.
- [92] PENNLIN, H. ; LUEBKE, D. ; JONES, K. ; MYERS, C. ; MORSI, B. ; HEINTZ, Y. ; ILCONICH, J., ‘Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources’. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 9, 897–907.
- [93] BRENNECKE, J. ; MAGINN, E., ‘Ionic liquids : Innovative fluids for chemical processing’. *AIChE J.* **2001**, *47*, 11, 2384–2389.
- [94] CADENA, C. ; ANTHONY, J. ; SHAH, J. ; MORROW, T. ; BRENNECKE, J. ; MAGINN, E., ‘Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?’ *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16, 5300–5308.
- [95] FIGUEROA, J. ; FOUT, T. ; PLASYNSKI, S. ; MCILVRIED, H. ; SRIVASTAVA, R., ‘Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program’. *Int. J. Greenhouse Gas Control.* **2008**, *2*, 1, 9–20.
- [96] BARA, J. ; CAMPER, D. ; GIN, D. ; NOBLE, R., ‘Room-Temperature ionic liquids and composite materials : Platform technologies for CO₂ capture’. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1, 152–159.
- [97] WAPPEL, D. ; GRONALD, G. ; KALB, R. ; DRAXLER, J., ‘Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption’. *Int. J. Greenhouse Gas Control.* **2010**, *4*, 3, 486–494.
- [98] DA SILVA, E. ; SVENDSEN, H., ‘Study of the carbamate stability of amines using ab initio methods and free-energy perturbations’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8, 2497–2504.
- [99] BELLO, A. ; IDEM, R., ‘Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8, 2569–2579.
- [100] DUPART, M. ; BACON, T. ; EDWARDS, D., ‘Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants’. *Hydrocarbon Process.* **1993**, *72*, 4, 75–80.
- [101] JEAN-BAPTISTE, P. ; DUCROUX, R., ‘The role of CO₂ capture and sequestration in mitigation of climate change’. *Geoscience.* **2003**, *335*, 6-7, 611–625.
- [102] SCIAMANNA, S. ; LYNN, S., ‘Solubility of hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbon dioxide, propane, and n-butane in poly(glycol ethers)’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 3, 492–499.
-

- [103] SINGH, R.; RAM REDDY, M.; WILSON, S.; JOSHI, K.; DINIZ DA COSTA, J.; WEBLEY, P., 'High temperature materials for CO₂ capture'. *Energy Procedia*. **2009**, *1*, 1, 623–630.
- [104] LAL, D.; OTTO, F.; MATHER, A., 'Solubility of acid gases in a mixed solvent'. *Can. J. Chem. Eng.* **1998**, *76*, 5, 964–966.
- [105] MURRIETA-GUEVARA, F.; REBOLLEDO-LIBREROS, E.; TREJO, A., 'Gas solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in mixtures of sulfolane with monoethanolamine'. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *86*, C, 225–231.
- [106] HO, S.C.; CHEN, J.M.; LI, M.H., 'Liquid heat capacity of aqueous sulfolane + 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions'. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **2007**, *38*, 3-4, 349–354.
- [107] KAO, C.Z.; LI, M.H., 'Diffusion coefficients of aqueous N,N-diethylethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, monoisopropanolamine, piperazine, and sulfolane solutions'. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **2006**, *37*, 4, 341–353.
- [108] ANTHONY, J.; AKI, S.; MAGINN, E.; BRENNECKE, J., 'Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture'. *Int. J. Envir. Technol. Manage.* **2004**, *4*, 1-2, 105–115.
- [109] BALTUS, R.; COUNCE, R.; CULBERTSON, B.; LUO, H.; DEPAOLI, D.; DAI, S.; DUCKWORTH, D., 'Examination of the potential of ionic liquids for gas separations'. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 1-3, 525–541.
- [110] ANTHONY, J.; MAGINN, E.; BRENNECKE, J., 'Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, *106*, 29, 7315–7320.
- [111] CAMPER, D.; SCOVAZZO, P.; KOVAL, C.; NOBLE, R., 'Gas solubilities in room-temperature ionic liquids'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 12, 3049–3054.
- [112] ANTHONY, J.; ANDERSON, J.; MAGINN, E.; BRENNECKE, J., 'Anion effects on gas solubility in ionic liquids'. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 13, 6366–6374.
- [113] SHIFLETT, M.; YOKOZEKI, A., 'Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids : [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 12, 4453–4464.
- [114] JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; MAJER, V.; GOMES, M., 'Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *240*, 1, 87–95.
- [115] SHIFLETT, M.; YOKOZEKI, A., 'Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids'. *AIChE J.* **2006**, *52*, 3, 1205–1219.
- [116] JACQUEMIN, J.; COSTA GOMES, M.; HUSSON, P.; MAJER, V., 'Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric'. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 4, 490–502.
- [117] LEE, B.C.; OUTCALT, S., 'Solubilities of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide'. *J. Chem. Eng. Data*. **2006**, *51*, 3, 892–897.

-
- [118] KUMELAN, J. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, A. ; TUMA, D. ; MAURER, G., ‘Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]’. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 11, 1396–1401.
- [119] MULDOON, M. ; AKI, S. ; ANDERSON, J. ; DIXON, J. ; BRENNECKE, J., ‘Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids’. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 30, 9001–9009.
- [120] SCHILDERMAN, A. ; RAEISSI, S. ; PETERS, C., ‘Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide’. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 1, 19–22.
- [121] BARA, J. ; CARLISLE, T. ; GABRIEL, C. ; CAMPER, D. ; FINOTELLO, A. ; GIN, D. ; NOBLE, R., ‘Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6, 2739–2751.
- [122] CARVALHO, P. ; ÁLVAREZ, V. ; SCHRÖDER, B. ; GIL, A. ; MARRUCHO, I. ; AZNAR, M. ; SANTOS, L. ; COUTINHO, J., ‘Specific solvation interactions of CO₂ on acetate and trifluoroacetate imidazolium based ionic liquids at high pressures’. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 19, 6803–6812.
- [123] RAEISSI, S. ; PETERS, C., ‘High pressure phase behaviour of methane in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide’. *Fluid Phase Equilib.* **2010**.
- [124] COSTA GOMES, M., ‘Low-Pressure Solubility and Thermodynamics of Solvation of Carbon Dioxide, Ethane, and Hydrogen in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide between Temperatures of 283 K and 343 K’. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 2, 472–475.
- [125] MATHONAT, C. ; MAJER, V. ; MATHER, A. ; GROLIER, J.P., ‘Use of flow calorimetry for determining enthalpies of absorption and the solubility of CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 10, 4136–4141.
- [126] BATES, E. ; MAYTON, R. ; NTAI, I. ; DAVIS JR., J., ‘CO₂ capture by a task-specific ionic liquid’. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6, 926–927.
- [127] GUTOWSKI, K. ; MAGINN, E., ‘Amine-functionalized task-specific ionic liquids : A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO₂ from molecular simulation’. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 44, 14690–14704.
- [128] SOUTULLO, M. ; ODOM, C. ; WICKER, B. ; HENDERSON, C. ; STENSON, A. ; DAVIS JR., J., ‘Reversible CO₂ capture by unexpected plastic-, resin-, and gel-like ionic soft materials discovered during the combi-click generation of a TSIL library’. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 15, 3581–3583.
- [129] YU, G. ; ZHANG, S. ; ZHOU, G. ; LIU, X. ; CHEN, X., ‘Structure, interaction and property of amino-functionalized imidazolium ILs by molecular dynamics simulation and ab initio calculation’. *AIChE J.* **2007**, *53*, 12, 3210–3221.
- [130] CAMPER, D. ; BARA, J. ; GIN, D. ; NOBLE, R., ‘Room-temperature ionic liquid-amine solutions : Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 21, 8496–8498.
- [131] BAKER, R., ‘Future directions of membrane gas separation technology’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 6, 1393–1411.
-

- [132] FAVRE, E., 'Carbon dioxide recovery from post-combustion processes : Can gas permeation membranes compete with absorption?' *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 1-2, 50–59.
- [133] BAKER, R.; LOKHANDWALA, K., 'Natural gas processing with membranes : An overview'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7, 2109–2121.
- [134] SCOVAZZO, P.; KIEFT, J.; FINAN, D.; KOVAL, C.; DUBOIS, D.; NOBLE, R., 'Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes'. *J. Membr. Sci.* **2004**, *238*, 1-2, 57–63.
- [135] CAMPER, D.; BARA, J.; KOVAL, C.; NOBLE, R., 'Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 18, 6279–6283.
- [136] BARA, J.; LESSMANN, S.; GABRIEL, C.; HATAKEYAMA, E.; NOBLE, R.; GIN, D., 'Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 16, 5397–5404.

Chapitre II

Etude des interactions {Composés organiques + liquides ioniques}

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures de coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques dans différents liquides ioniques. Les coefficients d'activité à dilution infinie d'un soluté i dans un solvant, γ_i^∞ , permettent une mesure des interactions entre le soluté et le solvant en absence d'interactions soluté-soluté. Ces données sont très importantes car elles peuvent être utilisées afin de prédire les équilibres de phases d'un mélange. Cette procédure est très appréciable pour le dimensionnement de procédés chimiques où la détermination de l'équilibre complet pour un système multi-constituants peut devenir très laborieuse. La connaissance de ces équilibres de phases est indispensable afin de mettre au point des procédés industriels de séparation tels que l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive. En effet, la connaissance des coefficients d'activité à dilution infinie de deux solutés i et j dans un solvant permet de déterminer la sélectivité $S_{i,j}^\infty$ du solvant à séparer un mélange binaire liquide ou gazeux selon la relation :

$$S_{i,j}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty} \quad (\text{II.1})$$

II.1 Techniques de mesure des coefficients d'activité à dilution infinie

Le nombre de données de coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques dans les liquides ioniques n'a cessé d'augmenter ces dernières années. La principale technique utilisée pour mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie est la chromatographie en phase gazeuse inverse, mais on trouve aussi des données obtenues par la méthode d'entraînement par gaz inerte encore appelée méthode du diluteur [1–4].

II.1.1 Méthode d'entraînement par gaz inerte ou diluteur

Cette technique, mise au point par FOWLIS et SCOTT [5], a été utilisée pour la première fois par LEROI et al. afin de mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie [6]. Elle est basée sur la variation de la composition de la phase gazeuse lorsqu'un composé fortement dilué dans la phase liquide, i.e. dans le solvant, est entraîné par un gaz inerte, dont le flux constant est injecté sous forme de fines bulles dans la phase liquide. La composition du gaz sortant est analysée par chromatographie. Lorsque l'équilibre est atteint, il est possible de déterminer, à partir des données enregistrées, le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté dans le solvant. Bien que cette méthode permette d'obtenir des mesures fiables et reproductibles de γ_i^∞ aussi bien dans des solvants purs que dans des mélanges de solvants [7], elle nécessite une importante quantité de solvant. En effet, les volumes de solvant utilisés pour de telles mesures peuvent varier de 3 mL [3] jusqu'à 80 mL [1, 2, 4].

II.1.2 La chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC)

La chromatographie inverse en phase gazeuse (IGC) est une extension de la chromatographie analytique classique où un composé non volatil est placé dans une colonne chromatographique afin d'y être analysé. La phase stationnaire est ici analysée par l'injection de différents composés organiques, appelés sondes, dont les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques sont parfaitement connues. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et où l'on injecte un mélange à analyser. L'IGC est largement utilisée pour la détermination de propriétés thermodynamiques des liquides ioniques à dilution infinie [8–12]. Cette méthode consiste à injecter de très faibles quantités de molécules sondes de manière à pouvoir négliger les interactions entre ces molécules. Grâce aux données de rétention, les coefficients de partage gaz-liquide K_L ou les coefficients d'activité à dilution infinie d'un soluté dans le liquide ionique peuvent être obtenus. Cette méthode conventionnelle présente l'avantage d'être rapide, fiable et

facile à mettre en oeuvre. De plus, la présence d'impuretés ne génère pas d'erreur sur la mesure étant donné que la colonne permet la séparation des divers composés injectés. Enfin, elle ne requiert pas une quantité importante de produits.

II.1.2.1 Théorie sur la rétention en chromatographie gaz-liquide

Les grandeurs utilisées en IGC sont identiques à celles utilisées en chromatographie gaz classique. Le temps de rétention, t_r , temps qui sépare l'instant de l'injection et celui de l'apparition du sommet du pic chromatographique est la base des calculs. Chaque sonde a son propre temps de rétention qui dépend de ses interactions avec la phase stationnaire. On définit le temps mort, t_m , par le temps de rétention d'un soluté non retenu dans la colonne. Pour chaque sonde, est défini le temps net de rétention ou temps de rétention réduit t'_r qui traduit uniquement son temps de séjour sur la surface du support chromatographique.

$$t'_r = t_r - t_m \quad (\text{II.2})$$

Le volume net de rétention V_N , qui sert à déterminer les grandeurs thermodynamiques, est lié au temps de rétention par la relation suivante :

$$V_N = U_c \cdot (t_r - t_m) = U_c \cdot t'_r \quad (\text{II.3})$$

où U_c correspond au débit de gaz vecteur corrigé. Ce débit est habituellement mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon en sortie de colonne à la température T^0 . Le débit corrigé s'écrit :

$$U_c = J \cdot U^0 \cdot \frac{T}{T^0} \cdot \frac{(P^0 - P^{H_2O})}{P^0} \quad (\text{II.4})$$

où T est la température de la colonne, U^0 , la valeur du débit mesuré et P , la pression du gaz vecteur en sortie de colonne. En général, P^0 et T^0 correspondent à la pression atmosphérique et la température ambiante. Dans le dispositif à bulle de savon, le gaz étant saturé en eau, il est nécessaire de corriger la pression en tenant compte de la pression de vapeur saturante de l'eau P^{H_2O} à la température T^0 .

Dans l'équation II.4, le facteur correctif de JAMES et MARTIN [13] , J , tient compte de la compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge à l'intérieur de la colonne selon l'expression suivante :

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (\text{II.5})$$

où P_i et P_0 sont respectivement la pression en entrée et en sortie de colonne.

Pour une solution constituée des composés 1 et 2 en présence d'un gaz, 3, qui est insoluble dans cette solution, le coefficient d'activité du composé 1 à la pression p est défini par l'équation suivante :

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_1(T, p) = \mu_1^l(T, p) - \mu_1^{id}(T, p) \quad (\text{II.6})$$

Ici, $\mu_1^l(T, p)$ est le potentiel chimique du composé 1 dans la solution et $\mu_1^{id}(T, p)$ est le potentiel chimique du composé 1 si cette solution est considérée idéale.

$$\mu_1^{id}(T, p) = \mu_1^{0,l}(T, p) + R \cdot T \cdot \ln x_1^l \quad (\text{II.7})$$

où $\mu_1^{0,l}(T, p)$ est le potentiel chimique du composé 1 pur à la pression p . Si l'on choisit une pression standard p^\dagger alors $\mu_1^{0,l}(T, p)$ peut s'écrire :

$$\mu_1^{0,l}(T, p) = \mu_1^{0,l}(T, p^\dagger) + (p - p^\dagger) \cdot v_1^0 \quad (\text{II.8})$$

en considérant que v_1^0 , le volume molaire partiel du composé 1 est indépendant de la pression.

Ainsi,

$$\mu_1^l(T, p) = \mu_1^{0,l}(T, p^\dagger) + (p - p^\dagger) \cdot v_1^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_1^l \cdot \gamma_1(T, p)) \quad (\text{II.9})$$

Si la pression partielle du composé 1 dans la phase vapeur est p_1 , alors

$$\mu_1^g(T, p) = \mu_1^{\dagger,g}(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p^\dagger} + p \cdot [B_{11} - (1 - x_1^g)^2 \cdot (B_{11} - 2 \cdot B_{13} + B_{33})] \quad (\text{II.10})$$

L'équation II.10 vient de la supposition que l'équation d'état d'un mélange de gaz légèrement imparfait peut s'écrire sous la forme :

$$p = \frac{n^g \cdot R \cdot T}{V} + \frac{R \cdot T}{V^2} \cdot \sum_{ij} B_{ij} x_i x_j \quad (\text{II.11})$$

Si on égalise les potentiels chimiques du composé 1 dans la phase liquide et la phase gazeuse, il vient :

$$\begin{aligned} \mu_1^{\dagger,g}(T) - \mu_1^{\dagger,l}(T) &= (p - p^\dagger) \cdot v_1^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_1^l \cdot \gamma_1(T, p)) - R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p^\dagger} \\ &+ p \cdot [B_{11} - (1 - x_1^g)^2 \cdot (B_{11} - 2 \cdot B_{13} + B_{33})] \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Si l'on se place dans le cas suivant, $\begin{cases} x_1^l \rightarrow 1 \\ \gamma_1 \rightarrow 1 \\ x_1^g \rightarrow 1 \text{ alors } p \rightarrow p_1^0 \end{cases}$, $\mu_1^{\dagger,g}(T) - \mu_1^{\dagger,l}(T)$ peut s'écrire :

$$\mu_1^{\dagger,g}(T) - \mu_1^{\dagger,l}(T) = (p_1^0 - p^\dagger) \cdot v_1^0 - R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1^0}{p^\dagger} + p_1^0 \cdot B_{11} \quad (\text{II.13})$$

Si l'on remplace l'équation II.13 dans l'équation II.12, on obtient :

$$\begin{aligned} R \cdot T \cdot \ln \gamma_1(T, p) &= R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_1^0 \cdot x_1^l} + p_1^0 \cdot (v_1^0 - B_{11}) \\ &+ p \cdot [(B_{11} - v_1^0) - (1 - x_1^g)^2 \cdot (B_{11} - 2 \cdot B_{13} + B_{33})] \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Si l'on considère que la concentration du gaz 3 est négligeable, et que le composé 2 n'est pas volatil alors, le coefficient d'activité à la pression standard p^\dagger est lié à celui à la pression p :

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_1(T, p) = R \cdot T \cdot \ln \gamma_1(T, p^\dagger) + (v_1 - v_1^0) \cdot (p - p^\dagger) \quad (\text{II.15})$$

où v_1 est le volume molaire partiel du composé 1 dans la solution. Ainsi,

$$\begin{aligned} R \cdot T \cdot \ln \gamma_1(T, p^\dagger) &= R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_1^0 \cdot x_1^l} + p_1^0 \cdot (v_1^0 - B_{11}) + p \cdot [(B_{11} - v_1^0) - \\ &(1 - x_1^g)^2 \cdot (B_{11} - 2 \cdot B_{13} + B_{33})] + (v_1 - v_1^0) \cdot (p - p^\dagger) \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

On obtient l'expression du coefficient d'activité à dilution infinie du composé 1, γ_1^∞ pour p^\dagger nulle :

$$\ln \gamma_1^\infty(T, 0) = \ln \gamma_1^{\infty,*} - \frac{p_1^0 \cdot (B_{11} - V_1^0)}{R \cdot T} + \frac{p \cdot (2B_{13} - B_{33} - v_1^\infty)}{RT} \quad (\text{II.17})$$

où $\gamma_1^{\infty,*} = \lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{p_1}{p_1^0 \cdot x_1^l}$ et v_1^∞ est le volume molaire du constituant 1 à dilution infinie.

En chromatographie en phase gazeuse, on définit le coefficient de partage d'un soluté par l'équation :

$$K_{L,1} = \frac{C_1^l}{C_1^g} = \frac{n_1^l}{V_L} \cdot \frac{V_G}{n_1^g} \quad (\text{II.18})$$

où C_1^l et C_1^g sont respectivement la concentration du soluté dans la phase liquide et la phase vapeur ; n_1^l et n_1^g le nombre de moles du soluté 1 dans la phase liquide et la phase vapeur et V_L et V_G sont les volumes de phase liquide et phase vapeur.

Le coefficient de partage à dilution infinie est défini par la relation suivante :

$$K_L = \lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{n_1^l}{V_L} \cdot \frac{V_G}{n_1^g} \quad (\text{II.19})$$

Comme $n_1^g = x_1^g \cdot n_G$ où n_G est le nombre de moles total de la phase vapeur occupant V_G , et réciproquement dans la phase liquide, on a :

$$K_L = \lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{x_1^l \cdot n_L}{V_L} \cdot \frac{V_G}{x_1^g \cdot n_G} = \lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{x_1^l}{x_1^g} \cdot \frac{n_L \cdot v_G}{V_L} \quad (\text{II.20})$$

où v_G est le volume molaire du gaz vecteur.

D'après l'équation II.11, et en considérant le soluté 1 à dilution infinie, il vient :

$$v_G = \frac{R \cdot T}{p} + B_{33} \quad (\text{II.21})$$

Ainsi,

$$K_L = \lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{x_1^l \cdot n_L}{x_1^g \cdot V_L} \cdot \left[\frac{R \cdot T}{p} + B_{33} \right] \quad (\text{II.22})$$

où

$$\lim_{x_1^l \rightarrow 0} \frac{x_1^g \cdot p}{x_1^l \cdot p_1^0} = \gamma_1^{\infty,*} = \frac{n_L \cdot R \cdot T}{K_L \cdot V_L \cdot p_1^0} \cdot \left(1 + \frac{B_{33} \cdot p}{R \cdot T} \right) \quad (\text{II.23})$$

Ainsi, le coefficient d'activité à dilution infinie du soluté 1 dans la phase stationnaire a pour équation :

$$\ln \gamma_{1,2}^{\infty} = \ln \left(\frac{n_L \cdot R \cdot T}{K_L \cdot V_L \cdot p_1^0} \right) - p_1^0 \cdot \frac{B_{11} - v_1^0}{R \cdot T} + \frac{2 \cdot B_{13} - v_1^{\infty}}{R \cdot T} \cdot J \cdot P_0 \quad (\text{II.24})$$

avec n_2 , le nombre de moles de phase stationnaire à l'intérieur de la colonne; R , la constante des gaz parfaits; T , la température du four; B_{11} , le second coefficient du viriel du soluté à l'état gazeux et à la température T ; B_{13} , le coefficient du viriel mutuel entre le soluté 1 et le gaz vecteur 3 et p_1^0 , la pression de vapeur saturante du soluté 1 à la température T . Les valeurs de p_1^0 sont déterminées à partir de données expérimentales, v_1^0 , volume molaire du soluté est déterminé à partir des densités expérimentales et v_1^{∞} , volume molaire du soluté à dilution infinie, a été considéré égal à v_1^0 . Les valeurs de p_1^0 et des densités ρ_1^0 sont données en Annexe II.6.1 et II.6.2.

Les valeurs de B_{11} et B_{13} ont été estimées grâce à la méthode de TSONOPOLOUS [14-16]. Les propriétés critiques ainsi que les facteurs acentriques des solutés, utilisés pour les calculs, ont été pris de la littérature.

II.1.2.2 Le phénomène d'adsorption

Le phénomène de rétention en chromatographie gaz-liquide est un mécanisme complexe basé principalement sur le partage du soluté entre la phase gazeuse mobile et une phase liquide immobilisée sur la surface d'un support inerte. Dans ce cas, le volume net de rétention V_N d'un soluté est directement lié au coefficient de partage à dilution infinie par l'équation II.25 [17].

$$V_N = K_L \cdot V_L \quad (\text{II.25})$$

où K_L est le coefficient de partage gaz-liquide du soluté et V_L est le volume de la phase stationnaire.

Dans ce cas, le coefficient d'activité à dilution infinie d'un soluté s'écrit selon l'équation II.24. Il peut être utilisé afin de calculer le coefficient de partage gaz-liquide K_L selon la relation :

$$K_L = \frac{R \cdot T}{\gamma_{1,2}^\infty \cdot P_i^0 \cdot V_2^0} \quad (\text{II.26})$$

où V_2^0 est le volume molaire du liquide ionique.

Cependant, le mécanisme de rétention ne se limite pas au partage gaz-liquide du soluté. En effet, l'adsorption aux interfaces gaz-liquide, liquide-solide et gaz-solide peut apporter une contribution significative aux données de rétention. L'équation II.25 doit donc être modifiée afin de tenir compte de l'effet de l'adsorption [18–21].

$$V_N^* = K_L \cdot V_L + A_{GL} \cdot K_{GL} + A_{LS} \cdot K_{GLS} \quad (\text{II.27})$$

où V_N^* est le volume net de rétention par gramme de support, V_L est le volume de phase liquide par gramme de phase stationnaire. K_L est le coefficient de partage gaz-liquide. A_{GL} est la superficie interfaciale gaz-liquide par gramme de phase stationnaire. K_{GL} est le coefficient d'adsorption à l'interface gaz-liquide, A_{LS} est la superficie interfaciale liquide-solide par gramme de phase stationnaire et K_{GLS} est le coefficient d'adsorption à l'interface gaz-solide.

Dans l'équation II.27, il est considéré que les mécanismes de rétention sont indépendants et additifs, et que la contribution due à l'adsorption entre la phase liquide et le support chromatographique inerte peut être négligée.

Afin de déterminer la contribution de l'adsorption, l'équation II.27 peut être réécrite :

$$\frac{V_N^*}{V_L} = K_L + \frac{(A_{GL} \cdot K_{GL} + A_{LS} \cdot K_{GLS})}{V_L} \quad (\text{II.28})$$

En traçant $\frac{V_N^*}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$, le coefficient de partage gaz-liquide, indépendant de l'adsorption, est ainsi obtenu. Expérimentalement, cela consiste à mesurer V_N sur différentes colonnes remplies ayant un taux de remplissage différent.

II.2 Les modèles de solvation

La solvation d'un soluté X est caractérisée par la formation d'une cavité dans le solvant pour permettre à une molécule X de s'insérer dans celui-ci. Les molécules du solvant interagissent avec les molécules du soluté.

D'un point de vue thermodynamique, l'étude de la solvation pour un couple soluté-solvant implique la décomposition de l'énergie libre totale mise en jeu [22] en terme de contributions correspondant aux interactions de différentes natures.

Cette approche a conduit au développement de relations linéaires avec des paramètres d'origine chimique ou physico-chimique susceptibles de quantifier les variations de l'énergie libre lors des changements d'état d'un système (LFERs ou Linear Free Energy Relationships) [23, 24].

II.2.1 Modèle de KAMLET, TAFT et al.

KAMLET, TAFT et al. [23–25] ont développé le concept LFER pour expliquer les effets du solvant sur les propriétés spectroscopiques de solutés. Ils l'ont ensuite utilisé pour expliquer les effets du solvant sur les vitesses de réactions chimiques, sur les équilibres chimiques et sur les phénomènes de rétention en chromatographie. Les paramètres introduits dans leur modèle sont dits « paramètres solvatochromiques » et sont déterminés à partir de propriétés physiques connues de la substance pour calculer l'énergie de solvation. Cette approche a permis de prévoir la solubilité et le coefficient de partage.

La solvation d'une molécule de soluté est composée de 3 étapes ; chacune apportant une contribution à l'énergie libre de solvation ΔG^{solv} .

La première étape correspond à la formation de la cavité dans le solvant de volume égale à celui de la molécule du soluté donnant lieu à un changement de l'énergie libre $(\Delta G^{solv})_{cav}$ qui peut être représenté par l'expression suivante :

$$(\Delta G^{solv})_{cav} = A \cdot \delta_1^2 \cdot \frac{V_2}{100} \quad (\text{II.29})$$

où V_2 est le volume molaire du soluté. δ_1 est le paramètre de solubilité du soluté défini

par HILDEBRAND et A est une constante.

Ensuite, une réorganisation des molécules du solvant autour de la cavité et une réorganisation de la conformation du soluté à l'intérieur de la cavité correspondant à $(\Delta G^{solv})_{réorg}$. En général, du fait de sa faible valeur, ce terme n'est pas pris en considération.

Enfin, la mise en jeu des interactions de KEESOM et DEBYE entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant $(\Delta G^{solv})_{DP}$ et la formation d'une liaison hydrogène entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant correspondant à $(\Delta G^{solv})_{HB}$. La contribution due aux interactions polaires peut être calculée par :

$$(\Delta G^{solv})_{DP} = B \cdot \pi_1^* \cdot \pi_2^* \quad (\text{II.30})$$

où π_1^* et π_2^* sont respectivement les paramètres solvatochromiques de dipolarité / polarisabilité des molécules du solvant et de la molécule de soluté et B est une constante.

La formation d'une liaison hydrogène implique des interactions complémentaires donneur et accepteur. Ainsi, la variation de l'énergie de Gibbs est donnée par :

$$(\Delta G^{solv})_{HB} = C \cdot \alpha_1 \cdot \beta_2 + D \cdot \alpha_2 \cdot \beta_1 \quad (\text{II.31})$$

où α_1 et α_2 représentent respectivement la capacité du solvant et du soluté à former une liaison hydrogène (acidité), β_1 et β_2 sont respectivement les paramètres qui expriment l'habilité du solvant et du soluté à accepter une liaison hydrogène (basicité).

Selon TAFT et al. [26, 27], l'énergie libre molaire totale de solvatation est égale à :

$$(\Delta G^{solv})_{total} = (\Delta G^{solv})_{cav} + \Delta G^{solv}_{réorg} + (\Delta G^{solv})_{DP} + (\Delta G^{solv})_{HB} \quad (\text{II.32})$$

Le modèle LFER proposé par TAFT et al. est alors :

$$(\Delta G^{solv})_{total} = A \cdot \delta_1^2 \cdot \frac{V_2}{100} + B \cdot \pi_1^* \cdot \pi_2^* + C \cdot \alpha_1 \cdot \beta_2 + D \cdot \alpha_2 \cdot \beta_1 = E - R \cdot T \ln s \quad (\text{II.33})$$

où E et s sont respectivement une constante dépendant de l'état de référence et la solubilité du soluté.

Dans le cas où une série de solutés est solubilisée dans le même solvant, δ_1 , α_1 , β_1 , π_1^* sont constants et l'équation II.33 devient :

$$\ln s = e + a \cdot \frac{V_2}{100} + b \cdot \pi_2^* + c \cdot \beta_2 + d \cdot \alpha_2 \quad (\text{II.34})$$

Dans la littérature, la forme du modèle LFER la plus souvent utilisée est :

$$SP = c + m \cdot \frac{V_2}{100} + s \cdot (\pi_2^* + d \cdot \delta_2) + a \cdot \alpha_2 + b \cdot \beta_2 + \quad (\text{II.35})$$

Où SP est un paramètre de solvation.

Dans le modèle de KAMLET, TAFT et al., les paramètres π_2^* , α_2 et β_2 sont issus de mesures spectroscopiques [28–30]. Les coefficients a, b, c, d, m et s représentent les propriétés du solvant. Ces coefficients peuvent être déterminés par régression linéaire multiple à l'aide des résultats obtenus avec une série de solutés dont les paramètres solvatochromiques sont connus. Un facteur de correction empirique δ_2 tient compte de la polarisabilité propre du soluté ($\delta_2 = 0$ pour les composés aliphatiques non halogénés, $\delta_2 = 0,5$ pour les composés aliphatiques halogénés et $\delta_2 = 1$ pour les composés aromatiques). On notera l'absence de terme de contribution aux interactions de dispersion dans l'expression II.35, ceci provenant du fait que cette expression a été créée pour des systèmes où le transfert s'effectue entre deux phases liquides où le changement de contribution est faible. Par contre, dans le processus de transfert qui nous intéresse (phase gazeuse vers une phase liquide), l'équation de solvation doit tenir compte des interactions de dispersion [22].

Les travaux de KAMLET et al. [31] marquent une étape importante mais la détermination des paramètres solvatochromiques rend son utilisation pratique difficile. Bien que les paramètres π_2^* , α_2 et β_2 se déterminent expérimentalement, le paramètre δ_2 est un facteur empirique dont la valeur dépend de la nature du composé. De plus, π_2^* déterminé par KAMLET et TAFT a été défini pour les liquides non associés uniquement.

II.2.2 Le modèle de solvation de POOLE et al.

POOLE et al. ont proposé de reprendre le modèle de solvation afin de l'appliquer à l'interprétation des paramètres chromatographiques de rétention [32]. L'énergie libre de solvation est représentée par l'expression suivante :

$$\Delta G_S^{SOLN}(X) = \Delta G_S^{SOLN}(HC)^V + \Delta G_S Q^P(X) + \Delta G_S^{INT}(X) \quad (\text{II.36})$$

- $\Delta G_S^{SOLN}(HC)^V$ est l'énergie de GIBBS partielle de solution d'un hypothétique n-alcane possédant le même volume de van der Waals que le soluté X dans la phase stationnaire,
- $\Delta G_S Q^P(X)$ est l'énergie de GIBBS partielle d'interaction pour la contribution polaire dans un solvant apolaire tel que le squalane SQ, $\Delta G_S Q^P(X)$ est calculée à

partir de l'expression suivante :

$$\Delta G_S Q^P(X) = \Delta G_S Q^{SOLN}(X) - \Delta G_{SQ}^{SOLN}(HC)^V \quad (\text{II.37})$$

- $\Delta G_S^{INT}(X)$ est l'énergie de GIBBS partielle d'interaction pour la contribution polaire du soluté X dans un solvant S.

La détermination expérimentale de $\Delta G_S^{SOLN}(X)$ demande les mesures du coefficient de partage du soluté X sur la phase stationnaire S et sur le squalane mais aussi les coefficients de partage d'alcane sur ces deux phases. La contribution de la formation de cavité et des interactions de dispersion du processus de solvatisation est représentée par les deux premiers termes de l'équation II.36. $\Delta G_S^{INT}(X)$ définit la somme des interactions polaires responsables des orientations des molécules et de la formation de liaisons hydrogène.

II.2.3 Le modèle de solvatisation d'ABRAHAM et al.

ABRAHAM et al. [33–36] ont suivi la direction choisie par POOLE et al. et ont développé le modèle pour mieux l'adapter à la chromatographie en phase gazeuse. Ils ont utilisé l'équation générale de solvatisation suivante :

$$\log SP = c + e \cdot E + s \cdot S + a \cdot A + b \cdot B + l \cdot L \quad (\text{II.38})$$

où SP est un paramètre de solvatisation. SP peut être le volume de rétention net par gramme de support imprégné de phase stationnaire V_N^* ou le coefficient de partage gaz-liquide du soluté K_L dans la phase stationnaire.

ABRAHAM et al. ont suggéré d'incorporer à l'équation II.38 le paramètre L qui correspond au logarithme décimal du coefficient de solubilité d'OSTWALD pour un soluté dans le n-hexadécane à 25 °C L^{16} :

$$\log L^{16} = \frac{\text{Concentration du soluté dans le n-hexadécane}}{\text{Concentration du soluté dans la phase gazeuse}} \quad (\text{II.39})$$

Ce paramètre est mesurable par IGC et correspond au coefficient de partage gaz-liquide d'un soluté injecté dans une colonne dont la phase stationnaire est constituée d'hexadécane. Il est utilisé pour caractériser l'énergie de GIBBS de formation de cavité et les interactions de dispersion soluté-solvant. $\log L^{16}$ est déterminé expérimentalement [37] pour les solutés volatils et par extrapolation pour les composés non volatils à 25 °C.

La réfraction molaire MR dépend des forces de LONDON et de DEBYE. Cette grandeur représente la polarisation électronique de la molécule. La réfraction molaire a été pendant

longtemps un moyen rapide d'analyse des structures moléculaires par suite de son caractère additif [38]. Pour soustraire la partie dispersive déjà prise en compte dans $\log L^{16}$, ABRAHAM et al. ont défini l'excès de réfraction molaire E [34] comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de MC GOWAN [39] :

$$E = MR(\text{observé}) - MR(\text{alcane ayant le même volume } V_x) \quad (\text{II.40})$$

Où MR est la réfraction molaire définie par la relation de LORENTZ-LORENZ :

$$MR = V_x \cdot \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \quad (\text{II.41})$$

η est l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C, V_x le volume de MC GOWAN dont l'unité est $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} / 10$. ABRAHAM et de MC GOWAN [39] calculent le volume V_x en supposant l'additivité de contributions de liaisons et d'atomes dans la molécule. ABRAHAM et al. ont proposé une échelle d'acidité par liaisons hydrogène, notée A [40, 41] ainsi qu'une échelle de basicité par liaisons hydrogène, notée B [40, 42]. Ces deux échelles ont été réalisées en mesurant des constantes d'équilibre de complexation par liaisons hydrogène d'espèces chimiques diluées dans un solvant tel que le tétrachlorure de carbone. Enfin une nouvelle échelle π_2^* notée S a été mise en place pour caractériser la polarisabilité des molécules. En effet, ce paramètre déterminé par KAMLET et TAFT concerne les liquides non-associés, π_2^* est accessible expérimentalement pour des composés liquides à 25 °C. Par conséquent, π_2^* doit être estimé non seulement pour les composés associés (c'est à dire des acides, des alcools, des amides) mais aussi pour tous les composés solides à 25 °C. Cette échelle de dipolarité - polarisabilité, notée π_2^* , a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse [43]. Les valeurs des paramètres LSER E , S , A , B et L pour les composés étudiés dans ce travail sont données en Annexe II.6.4.

Le modèle LSER d'ABRAHAM [33–36] basé sur des descripteurs mesurables expérimentalement sera utilisé afin de déterminer les paramètres LSER des liquides ioniques c , e , s , a , b et l .

- e représente la contribution des interactions du liquide ionique avec les liaisons π ou les électrons n du soluté,
- s représente la contribution des interactions de type dipôle-dipôle ou dipôle induit-dipôle,
- a caractérise la basicité du liquide ionique,
- b caractérise l'acidité du liquide ionique,
- l représente la capacité du liquide ionique à séparer une série de composé issue d'une même famille (par exemple des n-alcane).

Le modèle LSER d'ABRAHAM a été récemment modifié par SPRUNGER et al. [44,45] Cette approche propose de décomposer chacun des six coefficients c , e , s , a , b et l en la somme de leurs contributions respectives dues à l'anion et au cation.

$$\begin{aligned} \log K_L = & c_{cation} + c_{anion} + (e_{cation} + e_{anion}) \cdot E + (s_{cation} + s_{anion}) \cdot S \\ & + (a_{cation} + a_{anion}) \cdot A + (b_{cation} + b_{anion}) \cdot B + (l_{cation} + l_{anion}) \cdot L \end{aligned} \quad (\text{II.42})$$

SPRUNGER et al. ont calculé les paramètres LSER pour huit cations et quatre anions en utilisant une banque de données de 584 valeurs expérimentales de $\log K_L$ à 298,15 K. L'avantage de cette méthode est de pouvoir prédire des coefficients de partage encore jamais mesurés de certains liquides ioniques.

II.2.4 Méthode de calcul des paramètres LSER

La détermination des paramètres LSER des liquides ioniques se fait par l'injection de « n » sondes de référence afin d'obtenir « n » équations du type :

$$\log K_L = c + e \cdot E + s \cdot S + a \cdot A + b \cdot B + l \cdot L \quad (\text{II.43})$$

Les constantes c , e , s , a , b et l sont alors déterminées par régression linéaire multiple. L'injection des « n » sondes de référence permet d'obtenir une matrice de la forme :

$$\begin{bmatrix} \log(K_L)_1 \\ \log(K_L)_2 \\ \vdots \\ \log(K_L)_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 & S_1 & A_1 & B_1 & L_1 \\ E_2 & S_2 & A_2 & B_2 & L_2 \\ \vdots & & & & \\ E_n & S_n & A_n & B_n & L_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e \\ s \\ a \\ b \\ l \end{bmatrix} + c \quad (\text{II.44})$$

II.3 Partie expérimentale

II.3.1 Choix des sondes étudiées

Le choix des sondes est essentielle pour une bonne caractérisation des interactions liées aux différents coefficients du modèle LSER. Dans la plupart des études sur les phases stationnaires, le nombre de sondes de référence est très important, cependant il est reconnu qu'un nombre de sondes beaucoup plus faible permettrait d'arriver au même résultat [96]. Pour déterminer les 6 paramètres de la phase stationnaire par une régression linéaire multiple, il est nécessaire d'obtenir les coefficients de partage ou les volumes de rétention d'un nombre minimum de 6 sondes. Comme chaque sonde ne permet pas de tester toutes les interactions, nous avons analysé un nombre plus important de solutés. Un nombre de 52 sondes a été retenu :

- 9 alcanes linéaires : n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-décane, n-undécane, n-dodécane, n-tridécane, n-tétradécane ;
- 2 alcanes ramifiés : 3-méthylpentane, 2,2,4-triméthylpentane ;
- 4 cycloalcanes : méthylcyclopentane, cyclohexane, méthylcyclohexane et le cycloheptane ;
- 6 aromatiques : benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène, o-xylène et p-xylène ;
- 1 alcène : 1-hexène ;
- 2 alcynes : 1-hexyne, 1-heptyne ;
- 6 alcools : méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-méthyl-1propanol, 1-butanol ;
- 2 éthers : diéthyléther et diisopropyléther ;
- 2 éthers cycliques : 1,4-dioxane, tétrahydrofurane ;
- 3 aldéhydes : formaldéhyde, 1-propanal, 1-butanal ;
- 3 cétones : 1-butanone, 2-pentanone et 3-pentanone ;
- 2 ester : acétate d'éthyle, acétate de butyle ;
- 3 chloroalcanes : chloroforme, dichlorométhane et tétrachlorométhane ;
- 1 cyanoalcanes : acétonitrile ;
- 2 nitroalcanes : nitrométhane et 1-nitropropane ;
- 1 amine : triéthylamine ;
- 1 composé soufré : thiophène ;
- 2,2,2-trifluoroéthanol ;
- pyridine.

Le tableau II.1 schématise les interactions que peuvent donner les solutés utilisés.

Tableau II.1 – Interactions intervenant lors de l'utilisation de sondes

Sondes	R ₂	π_2^H	α_2^H	β_2^H	logL ¹⁶
alcanes					X
cycloalcanes	X	X			X
alcènes	X	X		X	X
alcynes	X	X	X	X	X
aromatiques	X	X		X	X
alcools	X	X	X	X	X
chloroalcanes	X	X	X	X	X
éthers	X	X		X	X
aldéhydes	X	X		X	X
cétones	X	X		X	X
nitroalcanes	X	X	X	X	X
1,4-dioxane	X	X		X	X
acétonitrile	X	X	X	X	X
triéthylamine	X	X	X	X	X
pyridine	X	X		X	X
thiophène	X	X		X	X
2,2,2-trifluoroéthanol	X	X	X	X	X

Toutes les sondes analysées ont été fournies par ALDRICH avec une pureté supérieure à 99% et ont été utilisées sans traitement préalable.

II.3.2 Préparation des colonnes remplies

Les colonnes remplies sont plus appropriées que les colonnes capillaires pour la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie dans les liquides ioniques. En effet, il est très difficile de connaître avec précision l'épaisseur de liquide ionique déposé dans la colonne et ainsi difficile de préparer des colonnes avec des épaisseurs différentes afin d'évaluer la contribution de l'adsorption au mécanisme de rétention. Les colonnes remplies sont simples à préparer et le plus grand volume de phase stationnaire liquide permet de minimiser les erreurs pour le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie. Les colonnes chromatographiques sont des tubes en acier inoxydable prétraité par SUPELCO ayant pour dimensions un diamètre interne de 1/8", un diamètre externe de 2,1mm et une longueur de 1m. Le support Chromosorb WHP avec une granulométrie 60-80 mesh utilisé est imprégné de liquide ionique. L'imprégnation du support avec le liquide ionique a été réalisée dans un évaporateur rotatif à 60 °C. Pour ce faire, des quantités connues de liquide ionique et de chromosorb sont introduites dans un ballon de 500 mL, puis un solvant permettant la mise en solution du liquide ionique est ajouté. Le solvant choisi est ensuite

CHAPITRE II. ETUDE DES INTERACTIONS {COMPOSÉS ORGANIQUES + LIQUIDES IONIQUES}

éliminé grâce à l'évaporateur rotatif jusqu'à siccité. Enfin, le ballon est ensuite placé dans une étuve à 80 °C de manière à éliminer les traces éventuelles de solvant pendant deux heures. La phase stationnaire est ensuite introduite dans la colonne en inox. Chacune des extrémités de la colonne sont fermées à l'aide de deux tampons de laine de verre. Un conditionnement de la colonne est ensuite effectué à 80 °C sous un débit de gaz vecteur de 10 mL.min⁻¹. Afin de vérifier l'influence du mécanisme d'adsorption sur la rétention de certaines sondes, des colonnes avec différents taux de remplissage sont réalisées allant de 10 à 35 % de liquide ionique par gramme de support. La masse exacte de support enrobé de liquide ionique introduite dans la colonne est la différence de masses entre la colonne remplie et la colonne vide. Les différents produits sont pesés à l'aide d'une balance de précision et l'incertitude est de l'ordre de $\pm 0,0003$ g.

Les liquides ioniques étudiés ainsi que leur acronyme et leur provenance sont répertoriés dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Liquides ioniques étudiés.

Liquide ionique étudié	Acronyme	Provenance	Pureté (%)
1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	[BMIM][BF ₄]	LECA	99
1,3-diméthylimidazolium diméthylphosphate	[DMIM][DMP]	SIGMA ALDRICH	98
1-éthyl-3-méthylimidazolium diéthylphosphate	[EMIM][DEP]	SIGMA ALDRICH	98
1-éthanol-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	[EtOHMIM][BF ₄]	SOLVIONIC	99
1-éthanol-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate	[EtOHMIM][PF ₆]	SOLVIONIC	98
1-éthanol-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[EtOHMIM][Tf ₂ N]	ORNL	99,5
1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide	[EMIM][DCA]	ALFA AESAR	98
1-(3-cyanopropyl)-3-méthylimidazolium dicyanamide	[CNMIM][DCA]	SIGMA ALDRICH	98,5
1,3-diméthoxyimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[(CH ₃ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	SIGMA ALDRICH	98,5
1-méthoxyéthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[(C ₂ H ₅ OCH ₂)MIM][Tf ₂ N]	SIGMA ALDRICH	99,5
trihexyl(tetradécyl)phosphonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[THC ₁₄ P][Tf ₂ N]	ORNL	99
triméthylhexylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[TMHN][Tf ₂ N]	ORNL	99,8

II.3.3 Instruments et matériels utilisés

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe VARIAN CP3800 à injecteurs verticaux équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250 °C. La température du four réglée selon l'étude est mesurée grâce à une sonde de platine Pt-100 avec une précision de $\pm 0,1$ °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium de pureté 99,9999 % (MESSER). Le débit de gaz vecteur est ajusté en fonction du soluté étudié de 5 à 20 mL.min⁻¹ et est mesuré grâce à un débitmètre à bulle de savon. Le temps mort est obtenu par la mesure du temps de rétention du méthane (CH₄). Afin d'être en conditions de dilution infinie, le volume de phase vapeur du soluté injecté est de l'ordre de 1 à 5 μ L complété avec 1 μ L de méthane. Le tableau II.3 regroupe les caractéristiques des colonnes et les températures d'analyse selon le liquide ionique étudié.

Tableau II.3 – Caractéristiques des colonnes étudiées et températures d'analyse en fonction du liquide ionique étudié

Liquide ionique étudié	Solvant	Taux de remplissage (%)	Températures (°C)
[BMIM][BF ₄]	Chloroforme	10,10 - 15,30 - 20,00 - 25,29	40 - 50 - 60 - 70
[DMIM][DMP]	Chloroforme	15,03 - 20,12 - 24,89	40 - 60 - 80
[EMIM][DEP]	Chloroforme	20,35 - 25,04	40 - 60 - 80
[EtOHMIM][BF ₄]	Méthanol	20,00 - 25,49 - 35,20 - 37,00	30 - 40 - 60
[EtOHMIM][PF ₆]	Méthanol	24,86 - 30,01 - 35,63	30 - 40 - 60
[EtOHMIM][Tf ₂ N]	Méthanol	32,20	50 - 60 - 70
[EMIM][DCA]	Chloroforme	30,46 - 40,76	50 - 60 - 70
[CNMIM][DCA]	Chloroforme	39,65	40 - 50 - 60
[(CH ₃ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	Méthanol	31,20 - 43,34	40 - 50 - 60
[(C ₂ H ₅ OCH ₂)MIM][Tf ₂ N]	Méthanol	43,34	60 - 70 - 80
[THC ₁₄ P][Tf ₂ N]	Chloroforme	19,99 - 30,01	30 - 50 - 70
[TMHN][Tf ₂ N]	Chloroforme	30,29	50 - 70 - 80

Chaque injection a été répétée deux fois de manière à vérifier la répétabilité des résultats. Les temps de rétention sont collectés à l'aide du logiciel Galaxie. Afin de vérifier la stabilité des conditions expérimentales, telle que la possible élution de la phase stationnaire au cours du temps, la mesure du temps de rétention de trois solutés a été systématiquement répétée chaque jour. Aucun changement n'a été observé.

L'erreur sur les mesures de coefficients d'activité à dilution infinie est obtenue en appliquant la loi de propagation des erreurs. Le tableau II.4 résume les paramètres expérimentaux qui doivent être pris en compte pour le calcul d'erreur ainsi que leur incertitude. La principale source d'erreur pour le calcul du volume de rétention net V_N est la détermination de la masse de la phase

stationnaire. L'incertitude estimée sur V_N est ainsi de l'ordre de 2 %. En tenant compte des paramètres thermodynamiques également soumis à une incertitude, on peut estimer que les valeurs de γ^∞ sont calculées à ± 3 %.

Tableau II.4 – Incertitudes

Paramètres	Incertainces de mesures
temps de rétention réduit t'_r	$\pm 0,01$ min
débit du gaz vecteur	$\pm 0,1$ mL.min ⁻¹
masse de phase stationnaire	2 %
pressions d'entrée et de sortie	$\pm 0,002$ bar
température du four	$\pm 0,1$ °C

II.4 Mesures des coefficients d'activité à dilution infinie

Les coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques ont été mesurées par IGC afin de calculer les sélectivités à dilution infinie des liquides ioniques pour différents problèmes de séparation. Pour chaque liquide ionique, l'influence de l'adsorption interfaciale dans le mécanisme de rétention, de la température et de la structure du liquide ionique a été étudiée sur les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie et des sélectivités.

II.4.1 Influence de l'adsorption interfaciale

Une étude systématique a été mise en oeuvre afin de vérifier la nature du mécanisme de rétention : partage et/ou adsorption pour chaque soluté et chaque liquide ionique. Cela a consisté à préparer des colonnes avec différents taux de remplissage en liquide ionique et à mesurer les volumes de rétention V_N de chaque soluté. Pour chaque liquide ionique, deux colonnes au minimum ont été réalisées. Si les volumes de rétention V_N présentent un écart inférieur ou égal à 3 %, alors les solutés ne s'adsorbent pas à la surface du liquide ionique, il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'adsorption dans le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie. Cependant, si l'écart est supérieur à 3 %, il est nécessaire de réaliser une troisième voire une quatrième colonne afin de tracer $\frac{V_N^*}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$ et de corriger le coefficient de partage de l'adsorption.

Le premier liquide ionique que nous avons choisi d'étudier est un liquide ionique de référence : le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMIM][BF₄] [46]. Bien que ce liquide ionique ait déjà été étudié dans la littérature [47–49], il nous a semblé important d'étudier un liquide ionique de référence afin de vérifier la technique de mesure. En effet, les possibles phénomènes d'adsorptions lors de la rétention des solutés n'a jamais été étudié lors des mesures de coefficients d'activité à dilution infinie dans [BMIM][BF₄] par IGC. Or, de nombreuses études consacrées

à l'influence de l'adsorption sur la détermination des sélectivités des phases stationnaires ont montré que les n-alcane sont majoritairement retenus sur les liquides ioniques par adsorption interfaciale [11, 21, 50]. Ceci peut être expliqué par la très faible solubilité des n-alcane dans les liquides ioniques. Enfin, les données de γ^∞ obtenues par ces différents auteurs présentent des écarts importants de l'ordre de 40 % pour certains composés.

Afin de corriger le phénomène d'adsorption à l'interface gaz-liquide pour certains solutés, le volume de rétention net V_N de tous les solutés a été mesuré pour différents volumes de liquide ionique V_L . Cela a consisté à préparer quatre colonnes avec différents taux de remplissage : 10,10, 15,30, 20,00 et 25,29 % en liquide ionique et à mesurer les V_N de tous les solutés pour chaque colonne. La figure II.1 représente le volume de rétention net par gramme de support enrobé de liquide ionique V_N^* en fonction du taux de remplissage en liquide ionique pour des solutés polaires ou apolaires.

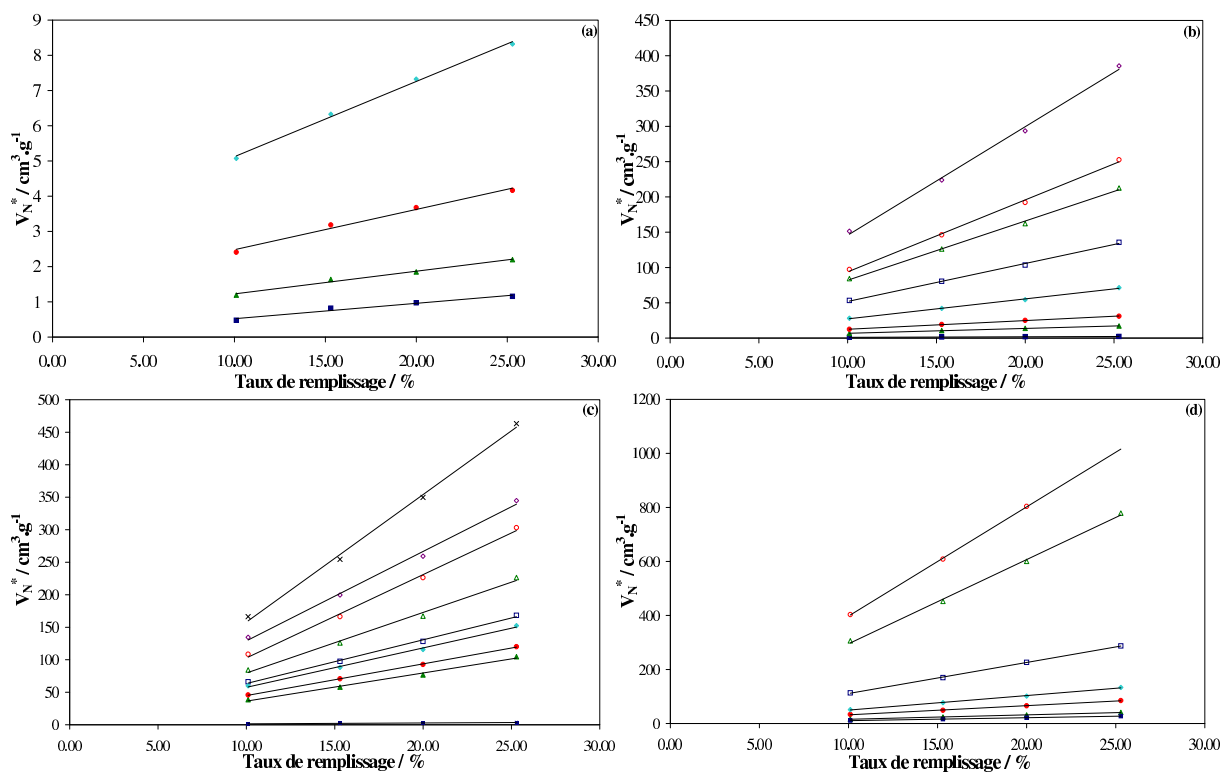


Figure II.1 – Volume de rétention net en fonction du taux de remplissage. (a) pour les n-alcane : ■, n-hexane ; ▲, n-heptane ; ●, n-octane ; ◆, n-nonane. (b) pour les alcènes, les alcynes et les aromatiques : ■, 1-hexène ; ▲, 1-hexyne ; ●, 1-heptyne ; ◆, benzène ; □, toluène ; △, éthylbenzène ; ○, m-xylène ; ◇, o-xylène. (c) pour les composés oxygénés : ■, diéthyléther ; ▲, méthanol ; ●, éthanol ; ◆, 3-pentanone ; □, 2-pentanone ; △, 1-propanol ; ○, 2-méthyl-1-propanol ; ◇, 1,4-dioxane ; ×, 1-butanol. (d) pour divers composés polaires : ■, tétrachlorométhane ; ▲, dichlorométhane ; ●, chloroforme ; ◆, thiophène ; □, acétonitrile ; △, pyridine ; ○, 1-nitropropane.

V_N^* augmente linéairement avec le taux de remplissage. Cependant, on peut remarquer que pour un taux de remplissage de 10,10 %, les valeurs de V_N^* ne suivent plus cette tendance. Cela est probablement dû au fait que pour des faibles taux de remplissage, le support chromatographique

n'est pas complètement recouvert par le liquide ionique ce qui induit des erreurs sur les mesures de V_N^* .

La figure II.2 représente $\frac{V_N^*}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$ pour chaque soluté. Une ligne horizontale est attendue pour un soluté dont le mécanisme de rétention est régi uniquement par le partage. Une droite avec une pente et une valeur positive ou négative de K_L est attendue pour un mécanisme dans lequel l'adsorption intervient. K_L , corrigé de l'adsorption, correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{V_N^*}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$. Les coefficients d'activité à dilution infinie sont calculés à partir de ces valeurs de K_L en utilisant l'équation II.26. Néanmoins, une attention particulière doit être prise lorsque l'on utilise un modèle de rétention. En effet, nous avons observé que le temps de rétention réduit t'_r d'un soluté doit être supérieur à une minute car un temps de rétention réduit trop court entraîne une incertitude importante sur la valeur de γ^∞ . La valeur corrigée de γ^∞ peut être dans ce cas dix fois supérieure à celle non-correctée.

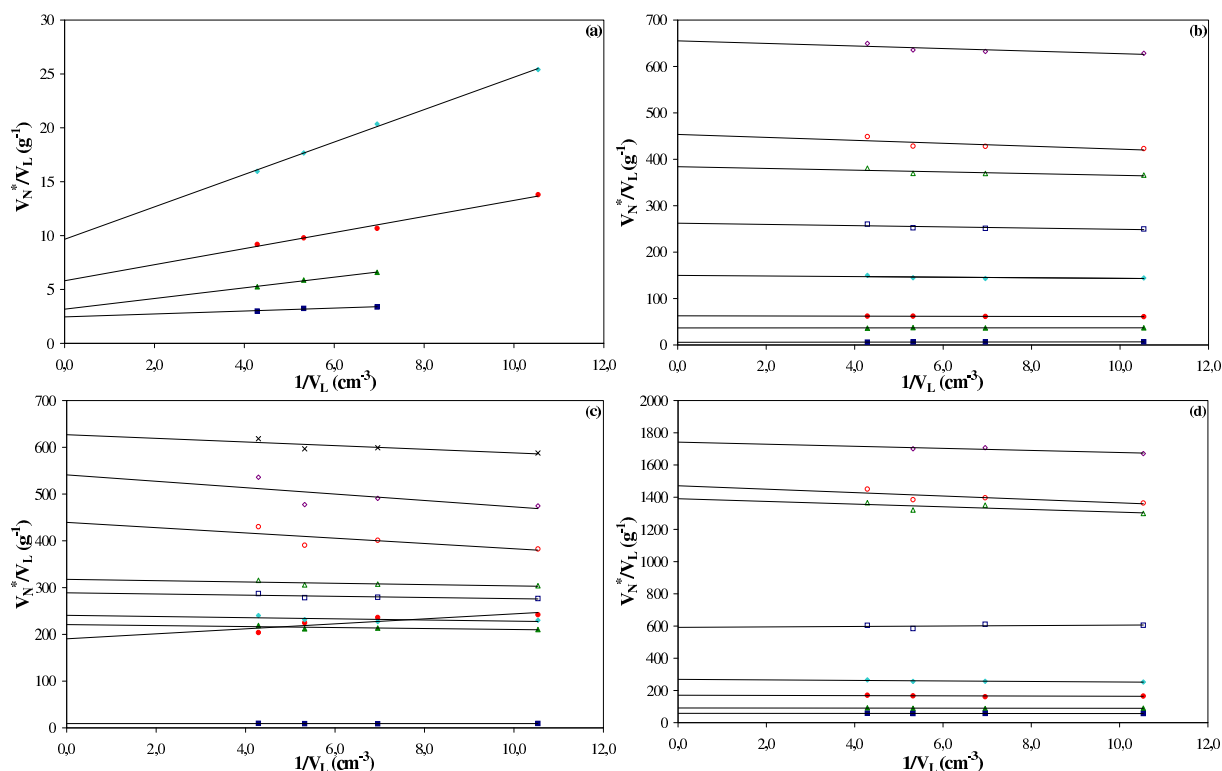


Figure II.2 – $\frac{V_N^*}{V_L}$ en fonction de $\frac{1}{V_L}$ à 322,55 K. (a) pour les n-alcane : ■, n-hexane ; ▲, n-heptane ; ●, n-octane ; ◆, n-nonane. (b) pour les alcènes, les alcynes et les aromatiques : ■, 1-hexène ; ▲, 1-hexyne ; ●, 1-heptyne ; ◆, benzène ; □, toluène ; △, éthylbenzène ; ○, m-xylène ; ◇, o-xylène. (c) pour les composés oxygénés : ■, diéthyléther ; ▲, 2-butanone ; ●, méthanol ; ◆, éthanol ; □, 2-pentanone ; △, 3-pentanone ; ○, 1-propanol ; ◇, 1-butanol ; ×, 1,4-dioxane. (d) pour divers composés polaires : ■, tétrachlorométhane ; ▲, dichlorométhane ; ●, chloroforme ; ◆, thiophène ; □, acétonitrile ; △, 1-nitrométhane ; ○, 1-nitropropane.

Les coefficients de partage et leurs incertitudes ainsi que les coefficients d'activité à dilution

II.4. MESURES DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ À DILUTION INFINIE

infinie non-corrigés et corrigés de l'adsorption à différentes températures sont présentés en Annexe II.6.3. Les coefficients d'activité à dilution infinie des n-alcanes sont multipliés par un facteur deux lorsqu'ils sont corrigés de l'adsorption. L'effet de l'adsorption diminue avec une augmentation de la température.

Comparaison avec les données de la littérature

Dans le tableau II.5, nos résultats sont comparés avec d'autres données chromatographiques mesurées par FOCO et al. [47] et ZHOU et al. [48,49] et avec des données obtenues par la technique du diluteur [51].

Tableau II.5 – Comparaison de nos données obtenues avec le liquide ionique [BMIM][BF₄] à 323,15 K avec les données de la littérature.

Solutés	γ^∞ (IGC)			γ^∞ (diluteur)	
	FOCO et al.	ZHOU et al.	ce travail		BAHLMANN et al.
			γ^∞	γ^∞ corrigés	
Hexane	76,51	54,22	77,45	95,83	66,72
Heptane	115,28	81,65	127,79	214,30	95,79
2,2,4-triméthylpentane	127,16	83,82	137,04	189,22	-
Octane	-	127	206,87	329,99	170,2
Cyclohexane	38,38	28,30	41,16	41,50	-
Benzène	2,43	1,77	2,37	2,19	-
Toluène	4,14	2,95	4,00	3,94	-
Ethylbenzène	6,65	5,49	7,09	6,71	-
1-Hexène	32,22	-	34,45	38,72	30,14
Méthanol	1,21	0,65	1,12	1,20	-
Ethanol	1,91	1,27	1,62	1,69	-
1-Propanol	2,64	2,23	2,50	2,39	-
2-Propanol	2,47	1,86	2,52	2,43	-
Chloroforme	1,13	1,29	1,08	1,08	-
Tétrachlorométhane	5,50	6,27	5,38	5,33	-

L'écart moyen entre les valeurs de γ^∞ obtenus par FOCO et al. et nos valeurs non-corrigées est de l'ordre de 5,9 %. Cet écart peut s'expliquer par une légère différence de pureté du liquide ionique ou par les valeurs des propriétés thermodynamiques des solutés utilisés pour le calcul de γ^∞ . Les écarts sont plus importants avec les solutés apolaires ce qui est dû au phénomène d'adsorption. En effet, dans ce cas, les valeurs de γ^∞ dépendent du pourcentage de liquide ionique introduit dans la colonne.

Les valeurs de coefficients d'activité à dilution infinie obtenues par ZHOU et al. sont environ 27 % plus faibles que nos données et celles de FOCO et al. Si l'on trace nos valeurs de γ^∞ en fonction de celles obtenues par ZHOU et al., il y a une relation linéaire entre les deux séries. Cela indique que cet écart n'est pas dû aux propriétés thermodynamiques des sondes mais sûrement à la détermination de la masse de liquide ionique présent dans la colonne, à la mesure du débit

de gaz vecteur ou à la pureté du liquide ionique.

Le phénomène d'adsorption à l'interface gaz-liquide est observé pour d'autres liquides ioniques. La figure II.3 montre la contribution de l'adsorption dans le mécanisme de rétention pour quatre liquides ioniques. Les solutés apolaires ainsi que les hydrocarbures légers sont les composés qui sont majoritairement retenus par adsorption. En particulier, pour les n-alcanes et les cycloalcanes, la contribution de l'adsorption s'élève à 95 % pour les liquides ioniques constitués du cation [EtOHMIM]. Dans ce cas, les coefficients d'activité à dilution infinie corrigés de l'adsorption ne peuvent pas être estimés car la valeur du coefficient de partage K_L est négative. Les valeurs de coefficients d'activité à dilution infinie corrigés et non corrigés ainsi que les coefficients de partage sont présentés en Annexe II.6.3. La contribution de l'adsorption pour les liquides ioniques alkyimidazolium est moins importante. Ce phénomène diminue avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle [52]. Pour les solutés polaires, le mécanisme de rétention prédominant est le partage avec une faible participation de l'adsorption entre 3 et 15 %.

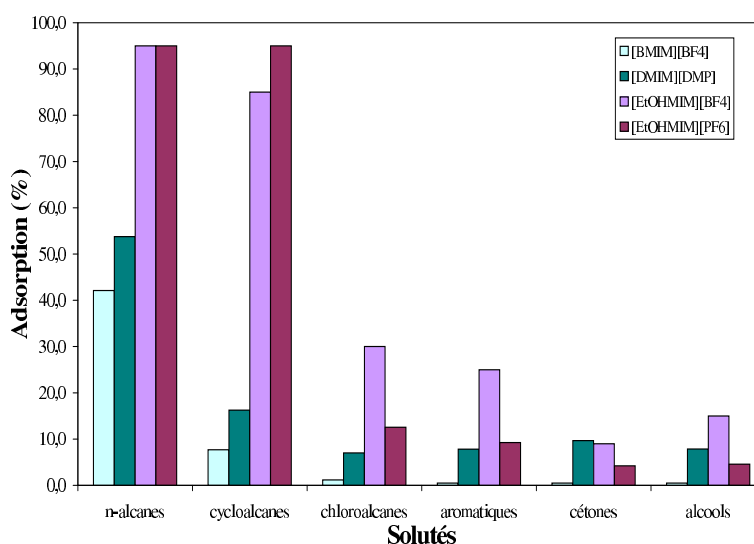


Figure II.3 – Contribution de l'adsorption au mécanisme de rétention en % pour différents liquides ioniques à 312,55 K.

Nous avons également réalisé une analyse par microscopie électronique à balayage de la phase stationnaire afin de visualiser l'imprégnation du support chromatographique par le liquide ionique. La figure II.4 montre le support chromatographique imprégné du liquide ionique [DMIM][DMP] à 15 et 30 %. Ces images montrent clairement que le support chromatographique enrobé à 15 % présente des régions où le liquide ionique est absent alors qu'avec un taux d'imprégnation de 30 %, ces régions sont moins visibles.

Pour la suite des analyses, nous avons donc choisi de travailler avec des colonnes dont le taux de remplissage est supérieur à 30 % afin de minimiser le phénomène d'adsorption. Deux colonnes avec des taux de remplissage différents ont tout de même été réalisées afin de vérifier si l'adsorption intervient dans le mécanisme de rétention. Les liquides ioniques constitués de l'anion [Tf₂N] ne présentent pas d'adsorption ainsi que les liquides ioniques constitués des cations ammonium

et phosphonium [53–55]. Ceci peut s'expliquer par les longues chaînes alkyles greffées sur ces cations qui augmentent la solubilité des hydrocarbures dans ces liquides ioniques.

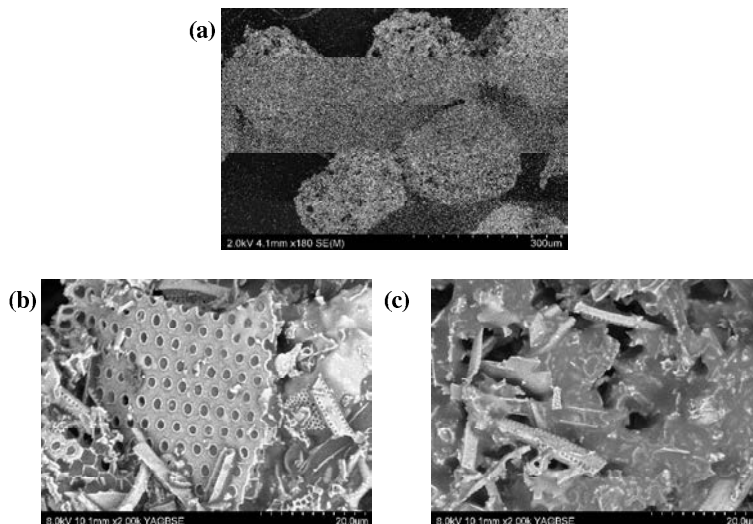


Figure II.4 – Analyse de la phase stationnaire [DMIM][DMP] par microscopie électronique à balayage. (a) : Phase stationnaire imprégnée de [DMIM][DMP] à 15 %; (b) : Phase stationnaire imprégnée à 15 % (zoom x2000); (c) : Phase stationnaire imprégnée à 30 % (zoom x2000).

II.4.2 Influence de la température

Les mesures de coefficients d'activité à dilution infinie ont été réalisées à différentes températures. Le logarithme des coefficients d'activité à dilution infinie évolue linéairement avec l'inverse de la température :

$$\ln \gamma_i^\infty = A + \frac{B}{T} \quad (\text{II.45})$$

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie ainsi que les paramètres A et B sont données en Annexe II.6.3. La qualité des régressions linéaires est très satisfaisante avec des coefficients de détermination compris entre 0,96 et 0,99. A titre d'exemple, la figure II.5 montre l'influence de la température sur les valeurs de coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes et des aromatiques dans le liquide ionique [EMIM][DEP].

Les coefficients d'activité à dilution infinie des n-alcanes diminuent avec une augmentation de la température. Ceci indique que la solubilité des n-alcanes augmente avec la température. Les coefficients d'activité à dilution infinie des composés polaires sont moins sensibles à la température et leur variation dépend de la structure du liquide ionique.

L'équation II.45 permet d'estimer la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie à 298,15 K.

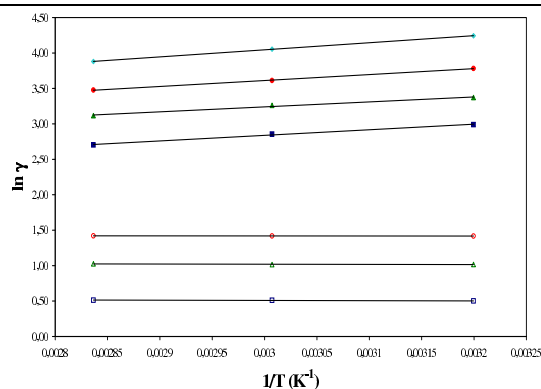


Figure II.5 – Influence de la température sur les coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes et aromatiques dans le liquide ionique [EMIM][DEP]. ■, n-hexane ; ▲, n-heptane ; ●, n-octane ; ◆, n-nonane ; □, benzène ; △, toluène ; ○, éthylbenzène.

II.4.3 Comportement général des solutés avec les liquides ioniques

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie suivent la même tendance quelle que soit la structure du liquide ionique.

$$\gamma_{\text{alcane}}^{\infty} > \gamma_{\text{cycloalcane}}^{\infty} > \gamma_{\text{alcène}}^{\infty} > \gamma_{\text{alcyne}}^{\infty} > \gamma_{\text{aromatique}}^{\infty} > \gamma_{\text{composés oxygénés}}^{\infty} > \gamma_{\text{composés nitrés}}^{\infty}$$

• Comportement des alcanes

Les coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes linéaires sont nettement plus élevés que ceux des autres sondes ce qui indique une très faible solubilité de ces solutés dans les liquides ioniques. Ce constat est en accord avec d'autres mesures de coefficients d'activité à dilution infinie dans des liquides ioniques imidazolium [8–12] ou pyridinium [2, 56, 57]. On remarque également que les coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes linéaires augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle de la sonde. La figure II.6 représente l'évolution du logarithme des coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes dans le liquide ionique [EtOHMIM][Tf₂N] en fonction de la longueur de chaîne des alcanes. Ceci indique que la solubilité des alcanes linéaires diminue avec une augmentation du nombre d'atomes de carbone.

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes ramifiés (3-méthylpentane, 2,2,4-triméthylpentane) sont inférieures à celles des alcanes linéaires ayant le même nombre d'atomes de carbones.

• Comportement des alcènes, alcynes et cycloalcanes

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie des alcènes et des alcynes sont inférieures à celles des n-alcanes ayant un même nombre de carbones. Ceci est dû aux interactions entre les double ou triple liaisons et le cation polaire du liquide ionique. Comme pour les n-alcanes, les coefficients d'activité à dilution infinie augmentent avec le nombre d'atomes de carbone. La structure cyclique des cycloalcanes entraîne également une dimi-

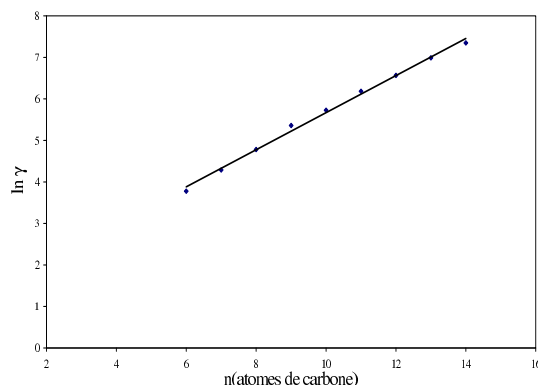


Figure II.6 – Logarithme des coefficients d'activité à dilution infinie des alcanes en fonction du nombre de carbones pour le LI [EtOHMIM][Tf₂N].

nution de la valeur de γ^∞ .

- **Comportement des aromatiques**

Les aromatiques avec leurs électrons π délocalisés peuvent interagir fortement avec le cation imidazolium et ainsi les valeurs de γ^∞ sont faibles. Les coefficients d'activité à dilution infinie des aromatiques augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le noyau aromatique.

- **Comportement des chloroalcanes**

Dans la famille des chloroalcanes, les valeurs de γ^∞ augmentent avec le nombre d'atomes de chlore.

- **Comportement des alcools**

Les coefficients d'activité à dilution infinie des alcools sont relativement faibles. Les paires d'électrons libres de l'atome d'oxygène peuvent interagir avec le cation imidazolium. L'augmentation de la longueur de chaîne entraîne une augmentation des coefficients d'activité à dilution infinie.

II.4.4 Sélectivité des liquides ioniques

Les valeurs des coefficients d'activité à dilution infinie peuvent être utilisées afin de choisir le meilleur solvant pour la séparation de deux espèces i et j par distillation ou extraction liquide-liquide. Les sélectivités $S_{i,j}^\infty$ ainsi que les capacités k_i^∞ du solvant sont calculées à partir des coefficients d'activité à dilution infinie selon les équations suivantes :

$$S_{i,j}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty} \quad (\text{II.46})$$

$$k_i^\infty = \frac{1}{\gamma_i^\infty} \quad (\text{II.47})$$

CHAPITRE II. ETUDE DES INTERACTIONS {COMPOSÉS ORGANIQUES + LIQUIDES IONIQUES}

Pour qu'un solvant soit retenu, il doit être sélectif (i.e avoir des valeurs de sélectivités supérieures à 1), et présenter des valeurs de capacités élevées.

Le tableau II.6 liste les sélectivités et les capacités obtenus avec les liquides ioniques étudiés à 323,15K pour quatre problèmes de séparation : heptane/benzène, heptane/éthanol, heptane/thiophène et cyclohexane/thiophène.

Tableau II.6 – Sélectivités $S_{i,j}^{\infty}$ et capacités k_i^{∞} à 323,15 K pour différents problèmes de séparation.* : [58]

Solvant	Sélectivités $S_{i,j}^{\infty}$				Capacités k_i^{∞}		
	Heptane	Heptane	Heptane	Cyclohexane	Benzène	Ethanol	Thiophène
	/ Benzène	/ Ethanol	/ Thiophène	/ Thiophène			
[BMIM][BF ₄]	60,4	72,6	84,8	31,8	0,45	0,56	0,65
[EtOHMIM][BF ₄]	94,5	310	166,2	136,1	0,09	0,34	0,19
[EtOHMIM][PF ₆]	86,1	241	114,9	49,8	0,15	0,41	0,25
[EtOHMIM][Tf ₂ N]	34,3	59,2	41,1	14,2	0,47	0,81	0,56
[(CH ₃ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	34,6	47,3	40,2	14,1	0,48	0,65	0,56
[C ₂ H ₅ OCH ₂ MIM][Tf ₂ N]	24,8	20,0	29,7	11,9	0,83	0,67	0,99
[EMIM][DCA]	71,3	235	114,6	28,8	0,39	1,28	0,63
[CNMIM][DCA]	95,8	349	176,7	41,3	0,22	0,81	0,41
[DMIM][DMP]	47,8	1800	116,7	35,6	0,26	10,00	0,63
[EMIM][DEP]	16,6	431	32,1	27,6	0,60	15,4	1,17
[TMHN][Tf ₂ N]	13,7	5,6	14,7	12,2	1,01	0,41	1,08
[THC ₁₄ P][Tf ₂ N]	3,1	0,81	3,0	2,0	2,56	0,64	2,50
Sulfolane*	21,9	19,4	-	-	0,43	0,38	-

II.4.4.1 Influence du cation

La figure II.7 montre l'influence du cation sur les valeurs de $S_{i,j}^{\infty}$ et de k_i^{∞} obtenus pour la séparation d'un mélange heptane/benzène. Les valeurs de $S_{i,j}^{\infty}$ et de k_i^{∞} sont comparées avec celles du sulfolane, solvant utilisé pour la séparation de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

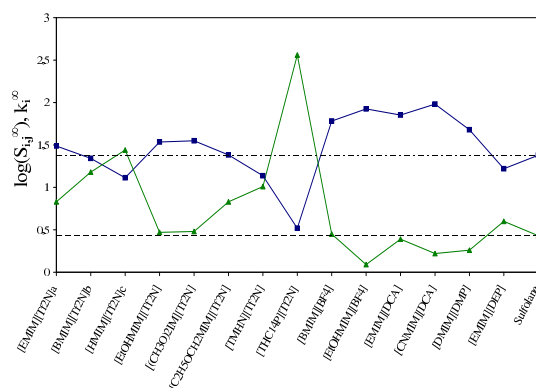


Figure II.7 – Influence du cation sur les valeurs de $S_{i,j}^{\infty}$ et k_i^{∞} pour différents liquides ioniques. —■—, $S_{i,j}^{\infty}$ heptane,benzène ; —▲—, k_i^{∞} benzène ; - - -, $S_{i,j}^{\infty}$ heptane,benzène dans le sulfolane ; - - -, k_i^{∞} benzène dans le sulfolane. a : [8] ; b : [59] ; c : [60].

Pour les liquides ioniques constitués de l'anion Tf_2N^- , ils ont tous une capacité supérieure à celle du sulfolane. Pour les cations RMIM^+ , une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle R greffée sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la sélectivité et une augmentation de la capacité. Le liquide ionique constitué du cation EMIM^+ présente une sélectivité supérieure à celle du sulfolane (30,7 contre 23,9) et une capacité en benzène deux fois supérieure.

En remplaçant les chaînes alkyles par des chaînes comportant une fonction alcool EtOHMIM^+ , nitrile CNMIM^+ ou éther $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{IM}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{MIM}^+$, les sélectivités augmentent fortement et sont supérieures ou égales à celle obtenue avec le sulfolane mais cela entraîne dans la plupart des cas une baisse de la capacité. Néanmoins, le liquide ionique $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ a une sélectivité égale à celle du sulfolane et sa capacité est deux fois supérieure à cette dernière. Bien que les cations phosphonium $\text{THC}_{14}\text{P}^+$ et ammonium TMHN^+ présentent de grandes capacités, leurs sélectivités sont inférieures à celles des cations imidazolium.

Les figures II.8 et II.9 montrent l'influence du cation sur les valeurs de $S_{i,j}^\infty$ et de k_i^∞ obtenus pour la séparation d'un mélange heptane/éthanol, heptane/thiophène et cyclohexane/thiophène. Les valeurs de $S_{i,j}^\infty$ et de k_i^∞ sont comparées avec celles du sulfolane. L'influence du cation sur les valeurs des sélectivités et des capacités est comparable à la séparation heptane/benzène.

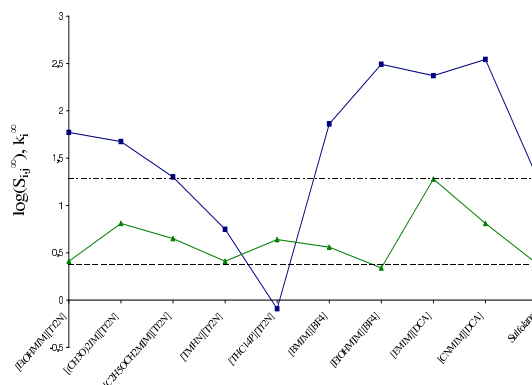


Figure II.8 – Influence du cation sur les valeurs de $S_{\text{heptane,éthanol}}^\infty$ et $k_{\text{éthanol}}^\infty$ à 323,15 K pour différents liquides ioniques. —■—, $S_{\text{heptane,éthanol}}^\infty$; —▲—, $k_{\text{éthanol}}^\infty$; - - -, $S_{\text{heptane,éthanol}}^\infty$ dans le sulfolane ; - - -, $k_{\text{éthanol}}^\infty$ dans le sulfolane.

II.4.4.2 Influence de l'anion

Pour les liquides ioniques constitués du cation EtOHMIM^+ , les valeurs de sélectivité diminuent avec une augmentation du nombre d'atomes de fluor présents sur l'anion : $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$ alors que les capacités augmentent.

Pour les liquides ioniques constitués du cation EMIM^+ , les valeurs de sélectivité heptane/benzène à 323,15 K (Figure II.10) évoluent dans le sens suivant : $\text{DEP}^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{TFA}^- < \text{BF}_4^- < \text{DCA}^- < \text{SCN}^-$.

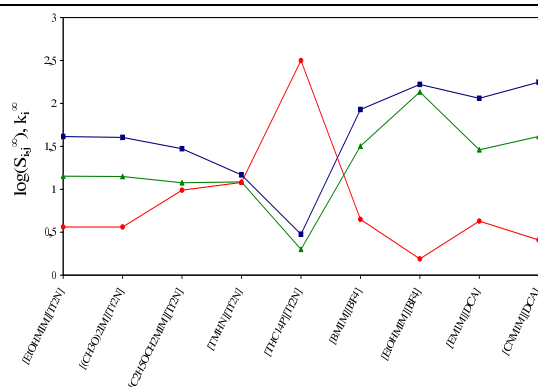


Figure II.9 – Influence du cation sur les valeurs de $S_{\text{heptane, thiophène}}^{\infty}$ et $S_{\text{cyclohexane, thiophène}}^{\infty}$ ainsi que sur $k_{\text{thiophène}}^{\infty}$ à 323,15 K pour différents liquides ioniques. —■—, $S_{\text{heptane, thiophène}}^{\infty}$; —▲—, $S_{\text{cyclohexane, thiophène}}^{\infty}$; —●—, $k_{\text{thiophène}}^{\infty}$

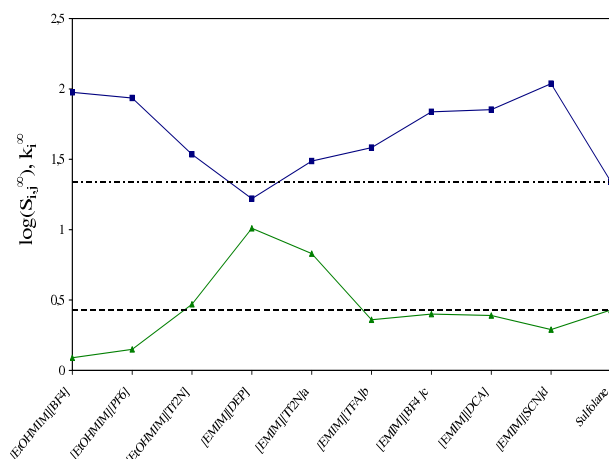


Figure II.10 – Influence de l'anion sur les valeurs de $S_{\text{heptane, benzène}}^{\infty}$ et $k_{\text{benzène}}^{\infty}$ à 323,15 K pour différents liquides ioniques. —■—, $S_{\text{heptane, benzène}}^{\infty}$; —▲—, $k_{\text{benzène}}^{\infty}$; - - -, $S_{\text{heptane, benzène}}^{\infty}$ dans le sulfolane ; - - -, $k_{\text{benzène}}^{\infty}$ dans le sulfolane. a : [8] ; b : [12] ; c : [47] ; d : [61].

La présence du groupement nitrile $-\text{CN}$ (DCA^- ou SCN^-) entraîne une augmentation importante de la sélectivité par rapport aux autres anions. La présence de deux fonctions $-\text{CN}$ dans l'anion DCA^- réduit la sélectivité mais augmente la capacité par rapport aux valeurs du SCN^- . De plus, la présence d'une fonction nitrile sur le cation imidazolium et sur l'anion permet d'obtenir les meilleures sélectivités, c'est le cas avec le liquide ionique $[\text{CNMIM}][\text{DCA}]$ qui présente les sélectivités heptane/benzène les plus importantes.

Pour qu'un solvant soit efficace pour une séparation donnée, il doit posséder à la fois de grandes valeurs de sélectivités et de capacités. Les liquides ioniques qui présentent ces deux caractéristiques et qui peuvent donc être retenus pour la séparation d'un mélange heptane/benzène sont : $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $[\text{EtOHMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ et $[\text{EMIM}][\text{DCA}]$.

II.5 Détermination des paramètres LSER des liquides ioniques

Le modèle LSER est un outil permettant d'évaluer la contribution des différents types d'interactions intermoléculaires aux processus de rétention. Deux approches ont été utilisées afin de modéliser les données de rétention avec le modèle LSER. La première consiste à estimer les coefficients LSER de chaque liquide ionique en utilisant le modèle LSER décrit au paragraphe II.2.3. La deuxième approche propose une méthode de contribution de groupes couplée au modèle LSER afin d'avoir un modèle prédictif : «GC-LSER» [62].

II.5.1 Détermination des paramètres LSER - Méthode classique

II.5.1.1 Paramètres LSER des liquides ioniques

Le tableau II.7 présente les paramètres LSER des liquides ioniques calculés à partir des coefficients de partage mesurés à 313,15 K. Pour les liquides ioniques [EtOHMIM][PF₆] et [EtOHMIM][BF₄], l'estimation des coefficients de partage corrigés des n-alcane est impossible car les temps de rétention de ces solutés sont trop courts. Les paramètres LSER ont donc été calculés à partir des valeurs de $\frac{V_N^*}{V_L}$ pour des taux de remplissage de 35,6 et 37,0 % respectivement.

Tableau II.7 – Paramètres LSER des liquides ioniques à 313,15 K.() : incertitude sur le paramètre ; F : paramètre de la loi de Fisher ; R² : coefficient de détermination ; SE : Ecart-type sur l'estimation de K_L ; n : nombre de solutés.

Liquides ioniques	Paramètres LSER						Statistiques			
	e	s	a	b	l	c	F	R ²	SE	n
[BMIM][BF ₄]	0,56	2,82	3,27	0,48	0,5	-0,77	947	0,992	0,065	43
	(±0,09)	(±0,08)	(±0,11)	(±0,09)	(±0,02)	(±0,08)				
[DMIM][DMP]	0,86	2,59	7,27	0	0,35	-0,61	691	0,986	0,101	45
	(±0,14)	(±0,12)	(±0,20)		(±0,03)	(±0,12)				
[EMIM][DEP]	0,26	1,97	6,90	0	0,54	-0,09	950	0,992	0,097	37
	(±0,10)	(±0,08)	(±0,14)		(±0,03)	(±0,09)				
[EtOHMIM][PF ₆]	0	3,03	2,89	1,13	0,47	-1,14	704	0,989	0,090	38
		(±0,08)	(±0,15)	(±0,11)	(±0,03)	(±0,10)				
[EtOHMIM][BF ₄]	0	3,03	3,64	0,763	0,50	-1,35	250	0,970	0,095	37
		(±0,15)	(±0,19)	(±0,15)	(±0,04)	(±0,14)				
[EtOHMIM][Tf ₂ N]	0,16	2,36	2,42	1,13	0,53	-0,83	1072	0,993	0,071	45
	(±0,06)	(±0,06)	(±0,09)	(±0,07)	(±0,01)	(±0,05)				
[EMIM][DCA]	0,46	2,76	4,38	0,39	0,55	-0,93	1312	0,993	0,079	48
	(±0,07)	(±0,06)	(±0,09)	(±0,07)	(±0,01)	(±0,05)				
[CNMIM][DCA]	0,53	2,74	4,24	0,64	0,52	-1,25	1070	0,993	0,088	43
	(±0,08)	(±0,09)	(±0,11)	0,10	(±0,02)	(±0,07)				
[(CH ₃ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	0	2,44	2,05	1,07	0,51	-0,7	1285	0,991	0,072	49
		(±0,05)	(±0,08)	(±0,06)	(±0,01)	(±0,05)				
[(C ₂ H ₅ OCH ₂)MIM][Tf ₂ N]	0	2,40	2,10	0,56	0,55	-0,5	1091	0,991	0,072	46
		(±0,05)	(±0,09)	(±0,08)	(±0,01)	(±0,05)				
[TMHN][Tf ₂ N]	0	1,92	1,70	0,83	0,65	-0,51	909	0,989	0,074	46
		(±0,06)	(±0,11)	(±0,09)	(±0,01)	(±0,05)				
[THC ₁₄ P][Tf ₂ N]	0	0,98	1,25	0,68	0,81	-0,23	750	0,983	0,090	32
		(±0,07)	(±0,12)	(±0,10)	(±0,02)	(±0,07)				

Les faibles valeurs de $(c + lL)$ indiquent que les liquides ioniques sont des solvants cohésifs. Cette valeur reste constante quel que soit le liquide ionique.

Les interactions entre les paires d'électrons libres sont caractérisées par le paramètre e et sont favorables pour le transfert du soluté de la phase vapeur vers les liquides ioniques. Cependant, les valeurs de e ($0 < e < 0,86$) sont faibles voire nulles et sont peu différentes des autres phases stationnaires.

La dipolarité/polarisabilité, représentée par le terme s ($0,98 < s < 3,03$), est similaire aux phases stationnaires polaires non-ioniques c'est à dire qu'elle sont hautement polaires et polarisables.

La basicité du liquide ionique, traduite par le paramètre a ($1,70 < a < 7,27$), est largement supérieure à d'autres phases stationnaires polaires non-ioniques ce qui est la majeure spécificité de ces produits.

Certains liquides ioniques présentent également des propriétés acides, décrites par le paramètre b ($0 < b < 1,07$). Cependant, les valeurs de b sont nettement plus faibles que celles de a .

La figure II.11 représente l'évolution des paramètres LSER en fonction de la structure du liquide ionique étudié.

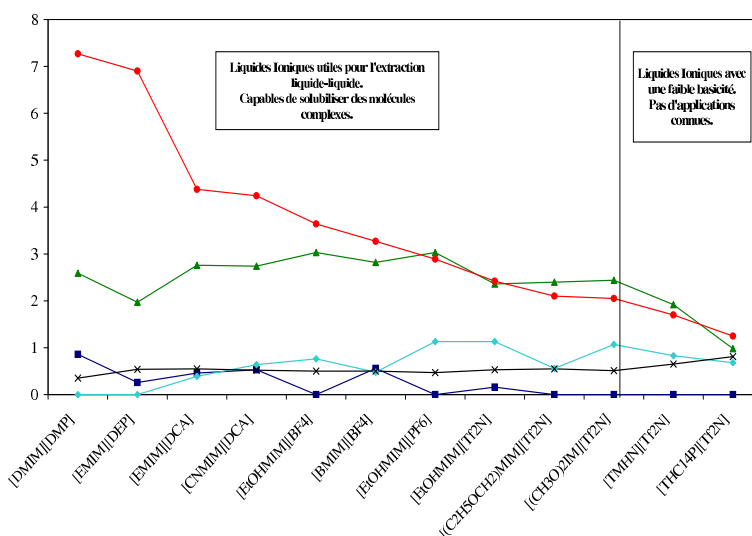


Figure II.11 – Evolution des paramètres LSER des différents liquides ioniques à 313,15 K. —■—, e ; —▲—, s ; —●—, a ; —◆—, b ; —×—, l .

Les liquides ioniques qui présentent les plus grandes sélectivités pour un problème de séparation donné sont ceux qui ont des valeurs de basicité élevée (paramètre a).

II.5.1.2 Influence de l'adsorption interfaciale sur la détermination des paramètres LSER

Les paramètres LSER du liquide ionique [BMIM][BF₄] c , e , s , a , b et l ont été calculés par régression linéaire multiple et sont donnés dans le tableau II.8. Ils ont été calculés à partir des valeurs du logarithme de $\frac{V_N^*}{V_L}$ obtenues pour différents taux de remplissage et à partir des valeurs

II.5. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES LSER DES LIQUIDES IONIQUES

du logarithme des coefficients de partage K_L corrigés de l'adsorption. Les valeurs des paramètres LSER varient avec le taux de remplissage ce qui indique que la présence d'adsorption lors de la rétention des solutés joue un rôle lors de la détermination des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.

Tableau II.8 – Influence de l'adsorption interfaciale sur les paramètres LSER du liquide ionique [BMIM][BF₄] à 303,35 K. () : incertitude sur le paramètre ; F : paramètre de la loi de Fisher ; R² : coefficient de détermination ; n : nombre de solutés.

Taux de remplissage (%)	Paramètres LSER						Statistiques		
	e	s	a	b	l	c	F	R ²	n
25,29	0,46 (±0,09)	2,59 (±0,08)	3,21 (±0,1)	0,53 (±0,07)	0,53 (±0,02)	-0,7 (±0,07)	1042	0,993	42
20,00	0,34 (±0,07)	2,69 (±0,07)	3,19 (±0,09)	0,35 (±0,07)	0,53 (±0,02)	-0,67 (±0,07)	1216	0,994	43
15,30	0,29 (±0,07)	2,67 (±0,06)	3,19 (±0,09)	0,32 (±0,06)	0,54 (±0,02)	-0,66 (±0,06)	1235	0,994	43
10,10	0,29 (±0,08)	2,6 (±0,07)	3,12 (±0,09)	0,43 (±0,07)	0,55 (±0,02)	-0,67 (±0,07)	1088	0,993	43
Log K _L	0,56 (±0,09)	2,82 (±0,08)	3,27 (±0,11)	0,48 (±0,09)	0,50 (±0,02)	-0,77 (±0,08)	977	0,992	43

II.5.1.3 Influence de la température sur les paramètres LSER

Le tableau II.9 montre que les paramètres LSER varient avec la température. Les paramètres e, s, a, b et l diminuent avec une augmentation de la température.

Tableau II.9 – Influence de la température sur les paramètres LSER du liquide ionique [BMIM][BF₄] calculés à partir de log K_L. () : incertitude sur le paramètre ; F : paramètre de la loi de Fisher ; R² : coefficient de détermination ; n : nombre de solutés.

T /K	Paramètres LSER						Statistiques		
	e	s	a	b	l	c	F	R ²	n
303,35	0,56 (±0,09)	2,82 (±0,08)	3,27 (±0,11)	0,48 (±0,09)	0,50 (±0,02)	-0,77 (±0,08)	977	0,992	43
312,55	0,56 (±0,09)	2,75 (±0,08)	3,16 (±0,11)	0,40 (±0,09)	0,47 (±0,02)	-0,79 (±0,08)	947	0,992	43
322,55	0,52 (±0,08)	2,66 (±0,07)	3,03 (±0,10)	0,32 (±0,07)	0,44 (±0,02)	-0,78 (±0,07)	1000	0,992	44
332,55	0,52 (±0,08)	2,50 (±0,07)	2,85 (±0,10)	0,38 (±0,08)	0,42 (±0,02)	-0,79 (±0,07)	866	0,992	43

II.5.2 Modèle LSER couplé à une méthode de contribution de groupes «GC-LSER»

SPRUNGER et al. ont proposé de décomposer les coefficients du modèle LSER d' ABRAHAM en deux contributions relatives au cation et à l'anion. Bien que ce modèle prédictif permette d'estimer les coefficients de partage avec une bonne précision, il comporte néanmoins un inconvénient majeur. En effet, le modèle est limité aux cations alkyimidazolium et ne peut être extrapolé (interpôlé) aux longues chaînes. Nous avons décidé de proposer une approche similaire en décomposant le cation [62].

II.5.2.1 Méthodologie

Dans l'approche «GC-LSER», le cation avec sa chaîne est découpé en différentes contributions : CH₃, CH₂, N, CH_{cyclique}, etc. Cette approche permet d'avoir un modèle purement prédictif. Ainsi, la méthode de contribution de groupes appliquée au modèle LSER d'ABRAHAM s'écrit :

$$\log K_L = \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot c_i + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot e_i \cdot E + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot s_i \cdot S + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot a_i \cdot A + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot b_i \cdot B + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot l_i \cdot L \quad (\text{II.48})$$

$$\log P = \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot c'_i + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot e'_i \cdot E + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot s'_i \cdot S + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot a'_i \cdot A + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot b'_i \cdot B + \sum_{i=1}^{21} n_i \cdot v_i \cdot L \quad (\text{II.49})$$

où n_i représente le nombre de groupes i présent dans le liquide ionique. Les données expérimentales utilisées pour calculer les paramètres du modèle GC-LSER proviennent majoritairement de la banque de données utilisée par SPRUNGER et al. [63] que nous avons mise à jour [64–70]. La liste des liquides ioniques utilisés est donnée dans le tableau II.10.

La banque de données est constituée de 27 LIs imidazolium, 3 LIs ammonium, 3 LIs pyridinium et 4 LIs pyrrolidinium. Nous avons également inclus les liquides ioniques constitués du cation sulphonium et phosphonium bien qu'il n'y ait des données que pour un seul liquide ionique de chaque famille. Un total de 1450 coefficients de partage gaz-liquide et 1410 coefficients de partage eau-liquide ionique a été utilisé pour les calculs.

Les coefficients de partage gaz-liquide à 298,15 K ont été calculés à partir des données expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie en utilisant l'équation II.26. Les valeurs de $\log P$ pour les coefficients de partage eau-liquide ionique ont été calculés à partir de l'équation suivante :

$$\log P = \log K_L - \log K_w \quad (\text{II.50})$$

K_w est le coefficient de partage gaz-liquide du soluté dans l'eau, disponible pour la plupart des solutés étudiés.

Les 21 groupes sont définis dans le tableau II.11.

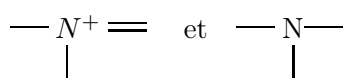
Tableau II.10 – Liste des liquides ioniques utilisés pour GC-LSER.

No.	Imidazolium
1	1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
2	1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
3	1-méthyl-3-octylimidazolium tétrafluoroborate
4	1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
5	1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate
6	1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylsulfate
7	1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
8	1,2-diméthyl-3-éthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
9	1-hexyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate
10	1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate
11	1-méthyl-3-octylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
12	1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate
13	1-butyl-3-méthylimidazolium octylsulfate
14	1,2-diméthyl-3-propylimidazolium tétrafluoroborate
15	1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate
16	1-butyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate
17	1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate
18	1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluoroacétate
19	1-hexyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate
20	1-méthyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate
21	1-éthyl-3-méthylimidazolium octylsulfate
22	1-butyl-3-méthylimidazolium trifluoroacétate
23	1-éthanol-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
24	1-méthoxyéthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
25	1,3-diméthoxyimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
26	1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide
27	1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate
Ammonium	
28	triméthylbutylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
29	trioctylméthylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
30	triméthylhexylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
Pyridinium	
31	4-méthyl-N-butylpyridinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
32	N-éthylpyridinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
33	4-méthyl-N-butylpyridinium tétrafluoroborate
Pyrolidinium	
34	1-butyl-3-méthylpyrolidinium trifluorométhanesulfonate
35	1-butyl-3-méthylpyrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
36	1-hexyl-3-méthylpyrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
37	1-octyl-3-méthylpyrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
Phosponium	
38	trihexyl(tétradécyl)phosponium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
Sulphonium	
39	triéthylsulphonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

Tableau II.11 – Descriptif des 21 groupes utilisés dans la méthode de contribution de groupes.

No.	Définition	
Cation		
1	CH ₃ –	CH ₃ provenant des chaînes R ₁ , R ₂ , R ₃ et R ₄
2	–CH ₂ –	CH ₂ provenant des chaînes R ₁ , R ₂ , R ₃ et R ₄
3	–O–	Fonction éther provenant des chaînes R ₁ , R ₂ , R ₃ et R ₄
4	–O–N _{cyclique} –	O directement lié à N cyclique
5	–OH	Fonction alcool provenant des chaînes R ₁ , R ₂ , R ₃ et R ₄
6	–CH _{2cyclique} –	CH ₂ cyclique dans le cation pyrrolidinium
7	=CH _{cyclique} –	CH cyclique dans les cations imidazolium ou pyridinium
8	C _{cyclique}	C cyclique dans les cations imidazolium ou pyridinium
9	N _{cyclique}	Azote cyclique (imidazolium, pyridinium et pyrrolidinium)
10	N ⁺	Ammonium quaternaire
11	P ⁺	Phosphonium quaternaire
12	S ⁺	Sulphonium ternaire
Anion		
13	[Tf ₂ N]	bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
14	[PF ₆]	hexafluorophosphate
15	[BF ₄]	tétrafluoroborate
16	[EtSO ₄]	éthylsulfate
17	[OcSO ₄]	octylsulfate
18	[SCN]	thiocyanate
19	[CF ₃ SO ₃]	trifluorométhylsulfonate
20	[ACF ₃]	trifluoroacétate
21	[DCA]	dicyanamide

La décomposition en groupes est très simple. Aucun effet de substitution n'est considéré. Aucune exception n'est définie. Cinq groupes sont définis pour décrire les chaînes R₁, R₂, R₃ et R₄ greffées sur le cation (Cf. Figure I.1) : CH₃–, –CH₂–, –O–, –O–N_{cyclique}– et –OH. Les trois derniers groupes permettent l'estimation des coefficients de partage de liquides ioniques fonctionnalisés. Les groupes restants caractérisent le cation : –CH_{2cyclique}–, =CH_{cyclique}–, C_{cyclique}, N_{cyclique}, N⁺ pour le cation ammonium, P⁺ pour le cation phosphonium et S⁺ pour le sulphonium. Plus précisément, N_{cyclique} représente deux structures :



9 groupes ont été définis pour représenter les anions : Tf₂N[–], PF₆[–], BF₄[–], EtSO₄[–], OcSO₄[–], SCN[–], CF₃SO₃[–], ACF₃[–] et DCA[–]. A titre d'exemple, considérons le liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate. Sa décomposition est la suivante :

- 2 groupes 1 CH₃–,
- 3 groupes 2 –CH₂–,

- 3 groupes 7 =CH_{cyclique}⁻,
- 2 groupes 9 N_{cyclique},
- 1 groupe 15 BF₄⁻.

Une fois que la décomposition en groupes a été réalisée, les matrices requises pour le calcul des paramètres LSER de chaque groupe sont construites en utilisant les paramètres LSER des solutés pondérés par le nombre de groupes présents dans le liquide ionique. Les paramètres sont calculés de manière à minimiser l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales de $\log K_L$ (respectivement $\log P$). Le groupe Tf₂N⁻ a été pris comme référence et les coefficients de ce groupe ont été pris égaux à zéro.

II.5.2.2 Paramètres du modèle GC-LSER

La régression linéaire multiple des données expérimentales de $\log K_L$ permet d'obtenir les paramètres LSER c_i , e_i , s_i , a_i , b_i et l_i de l'équation II.48 avec un écart-type de 0,155, un coefficient de détermination R² de 0,997 et un coefficient de Fisher F de 4817. L'analyse des $\log P$ conduit à la détermination des paramètres c'_i , e'_i , s'_i , a'_i , b'_i et v_i . L'écart-type est de 0,173 unité logarithmique, R² vaut 0,995 et F=2756. Les paramètres $c_i^{(')}$, $e_i^{(')}$, $s_i^{(')}$, $a_i^{(')}$, $b_i^{(')}$, l_i et v_i des équations II.48 et II.49 sont listés dans les tableaux II.12 et II.13 respectivement.

Tableau II.12: Coefficients du modèle GC-LSER calculés pour l'estimation de $\log K_L$. n_g nombre d'occurrences de chacun des 21 groupes dans les données de $\log K_L$

Groupe	n _g	c _i	e _i	s _i	a _i	b _i	l _i
Cation							
CH ₃ ⁻	3419	-0,388 (0,050)	0	1,152 (0,088)	1,031 (0,136)	-0,191 (0,133)	0,129 (0,014)
-CH ₂ ⁻	6614	0,050 (0,006)	0	-0,124 (0,012)	-0,082 (0,017)	0,038 (0,018)	0,012 (0,002)
-O ⁻	156	0	0,125 (0,019)	-0,461 (0,123)	-1,235 (0,182)	-0,377 (0,148)	-0,440 (0,010)
-O-N _{cyclique} ⁻	98	-0,060 (0,054)	0	0,064 (0,057)	-0,100 (0,103)	0,266 (0,077)	-0,059 (0,013)
-OH	49	-0,713 (0,045)	0	1,584 (0,130)	1,357 (0,217)	0,342 (0,185)	0
-CH ₂ _{cyclique} ⁻	244	-0,075 (0,031)	-0,077 (0,054)	0,281 (0,074)	0,161 (0,069)	0,160 (0,074)	0,110 (0,010)
=CH _{cyclique} ⁻	3822	-0,105 (0,020)	0	0,381 (0,027)	0,371 (0,046)	0,044 (0,032)	0,118 (0,006)

Suite du tableau page suivante.

CHAPITRE II. ETUDE DES INTERACTIONS {COMPOSÉS ORGANIQUES + LIQUIDES IONIQUES}

Groupe	n_g	c_i	e_i	s_i	a_i	b_i	l_i
C _{cyclique}	150	0,217 (0,078)	0,484 (0,102)	-0,755 (0,152)	-0,632 (0,198)	0,438 (0,183)	-0,117 (0,023)
N _{cyclique}	2457	0,247 (0,055)	0	-0,521 (0,089)	-0,315 (0,143)	0,454 (0,129)	0,040 (0,015)
N _{am} ⁺	140	0,687 (0,172)	0	-1,615 (0,281)	-1,369 (0,431)	1,302 (0,420)	0,074 (0,047)
S ⁺	32	0,390 (0,202)	0	-0,386 (0,287)	-0,549 (0,429)	1,048 (0,340)	0,265 (0,058)
P ⁺	36	0	0	0	0	0	0
Anion							
[Tf ₂ N]	833	0	0	0	0	0	0
[PF ₆]	108	-0,048 (0,036)	-0,185 (0,078)	0,611 (0,091)	-0,094 (0,115)	-0,461 (0,112)	-0,077 (0,014)
[BF ₄]	225	-0,199 (0,034)	0,075 (0,072)	0,323 (0,091)	1,110 (0,116)	-0,255 (0,104)	-0,054 (0,010)
[EtSO ₄]	53	-0,131 (0,079)	0	0,275 (0,133)	2,864 (0,219)	-0,694 (0,183)	-0,115 (0,019)
[OcSO ₄]	58	0,349 (0,093)	-0,1309 (0,111)	-0,113 (0,138)	2,344 (0,221)	-1,007 (0,190)	0,076 (0,024)
[SCN]	59	-0,683 (0,111)	0	1,349 (0,138)	2,168 (0,218)	-0,225 (0,220)	-0,056 (0,032)
[CF ₃ SO ₃]	105	-0,263 (0,061)	0,180 (0,142)	0,302 (0,168)	1,563 (0,192)	-0,253 (0,157)	-0,021 (0,020)
[ACF ₃]	30	-0,299 (0,078)	0	0,422 (0,165)	3,085 (0,271)	0	-0,023 (0,025)
[DCA]	50	-0,319 (0,086)	0,302 (0,135)	0,685 (0,134)	2,009 (0,197)	-0,252 (0,154)	-0,116 (0,022)

Tableau II.13: Coefficients du modèle GC-LSER calculés pour l'estimation de $\log P.n_g$ nombre d'occurrences de chacun des 21 groupes dans les données de $\log K_L$

Groupe	n_g	c_i	e_i	s_i	a_i	b_i	v_i
Cation							
CH ₃ ⁻	3188	-0,253 (0,074)	0,187 (0,029)	0,325 (0,087)	0	-1,13 (0,067)	0,668 (0,065)
-CH ₂ ⁻	5809	0,037 (0,009)	-0,035 (0,008)	-0,045 (0,013)	-0,046 (0,009)	-0,028 (0,012)	0,049 (0,008)

Suite du tableau page suivante.

II.5. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES LSER DES LIQUIDES IONIQUES

Groupe	n_g	c_i	e_i	s_i	a_i	b_i	v_i
-O-	45	0,158 (0,180)	-0,730 (0,163)	-0,496 (0,175)	-1,091 (0,231)	-0,464 (0,171)	-1,384 (0,150)
-O-N _{cyclique} -	90	-0,172 (0,089)	-0,189 (0,085)	0,267 (0,089)	0,108 (0,116)	0,098 (0,090)	-0,089 (0,071)
-OH	45	-0,677 (0,182)	0	0,751 (0,165)	0,578 (0,229)	-0,641 (0,159)	0,375 (0,150)
-CH ₂ cyclique-	240	-0,052 (0,044)	-0,246 (0,065)	0,381 (0,093)	-0,079 (0,089)	-0,683 (0,095)	0,515 (0,041)
=CH _{cyclique} -	3510	-0,085 (0,030)	0	0,151 (0,031)	-0,202 (0,055)	-0,592 (0,031)	0,572 (0,028)
C _{cyclique}	147	0,219 (0,113)	0	-0,165 (0,126)	-0,403 (0,155)	0,775 (0,132)	-0,487 (0,101)
N _{cyclique}	2253	0,300 (0,082)	0	-0,395 (0,083)	-0,319 (0,089)	0	0,110 (0,074)
N _{am} ⁺	134	0,740 (0,250)	-0,418 (0,136)	-0,731 (0,294)	-1,136 (0,159)	0,496 (0,243)	0,176 (0,217)
S ⁺	31	0,596 (0,289)	-1,921 (0,426)	1,963 (0,601)	-1,440 (0,368)	-1,833 (0,435)	1,061 (0,252)
P ⁺	36	0	0	0	0	0	0
Anion							
[Tf ₂ N]	735	0	0	0	0	0	0
[PF ₆]	104	-0,063 (0,056)	-0,119 (0,096)	0,493 (0,108)	0	-0,452 (0,114)	-0,222 (0,065)
[BF ₄]	222	-0,156 (0,050)	0,086 (0,086)	0,250 (0,107)	1,210 (0,122)	-0,295 (0,114)	-0,216 (0,049)
[EtSO ₄]	53	0	-0,352 (0,185)	0,314 (0,209)	2,814 (0,258)	-0,877 (0,252)	-0,397 (0,039)
[OcSO ₄]	56	0	-0,080 (0,088)	0	2,528 (0,221)	-1,039 (0,144)	0,595 (0,050)
[SCN]	58	-0,427 (0,157)	-1,419 (0,316)	2,908 (0,419)	2,129 (0,313)	-1,187 (0,352)	-0,347 (0,135)
[CF ₃ SO ₃]	104	-0,139 (0,090)	0	0,329 (0,110)	1,318 (0,213)	-0,153 (0,146)	-0,183 (0,084)
[ACF ₃]	30	-0,142 (0,123)	-1,456 (0,418)	1,878 (0,498)	2,043 (0,434)	0	-0,163 (0,119)
[DCA]	48	-0,200 (0,132)	0	0,679 (0,135)	2,152 (0,217)	-0,408 (0,158)	-0,433 (0,113)

Les coefficients LSER du groupe phosphonium sont nuls car leurs valeurs estimées par la

régression sont très proches de zéro et l'incertitude sur ces paramètres est élevée. Les tracés des valeurs calculées de $\log K_L$ et $\log P$ en fonction des valeurs expérimentales sont présentés Figures II.12 et II.13 respectivement.

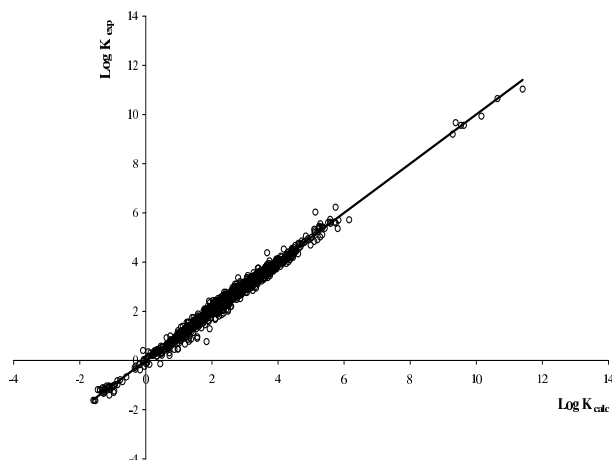


Figure II.12 – $\log K_L$ expérimentaux en fonction des $\log K_L$ calculés.

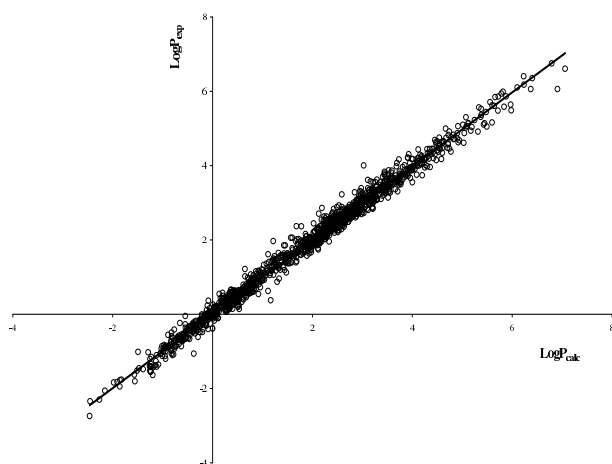


Figure II.13 – $\log P$ expérimentaux en fonction des $\log P$ calculés.

Les écarts les plus importants, entre les valeurs expérimentales et prédites, sont obtenus pour les liquides ioniques dont le nombre de données est limité. Néanmoins, l'étude statistique indique que les deux corrélations sont très satisfaisantes et permettent de représenter correctement $\log K_L$ et $\log P$. Le tableau II.14 donne la distribution des résidus, différence entre les valeurs estimées et observées de $\log K_L$. Environ 76 % des résidus est inférieur à 0,1 unité logarithmique. Il faut tout de même préciser que le modèle est quelque peu limité dans la prédiction des coefficients de partage des liquides ioniques phosphonium et sulphonium compte tenu du faible nombre de données utilisées pour la régression. C'est pourquoi les groupes 11 et 12 peuvent être utilisés à titre approximatif pour l'estimation des valeurs de $\log K_L$ et $\log P$.

Quelques données expérimentales sont mal représentées par le modèle GC-LSER. La figure II.14 montre qu'il y a deux liquides ioniques pour lesquels les résidus sont très importants :

Tableau II.14 – Distribution des résidus, différence entre les valeurs estimées et observées de $\log K_L$.

Résidus	N	%
<0,15	1098	75,7
0,15-0,5	339	23,4
0,5-1	12	0,8
>1	1	0,1

1-propyl-2,3-diméthylimidazolium tétrafluoroborate [71, 72] et 1-éthyl-3-méthylimidazolium octylsulfate. Dans le premier cas, il s'agit sans doute d'un problème expérimental. Pour le deuxième liquide ionique, il n'y a seulement que deux données de coefficients de partage gaz-liquide pour l'heptane et l'hexadécane qui proviennent de mesures d'équilibre liquide-liquide. Or, l'erreur lors de l'estimation du $\log K_L$ de l'hexadécane dans le liquide ionique par GC-LSER est sans doute du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure.

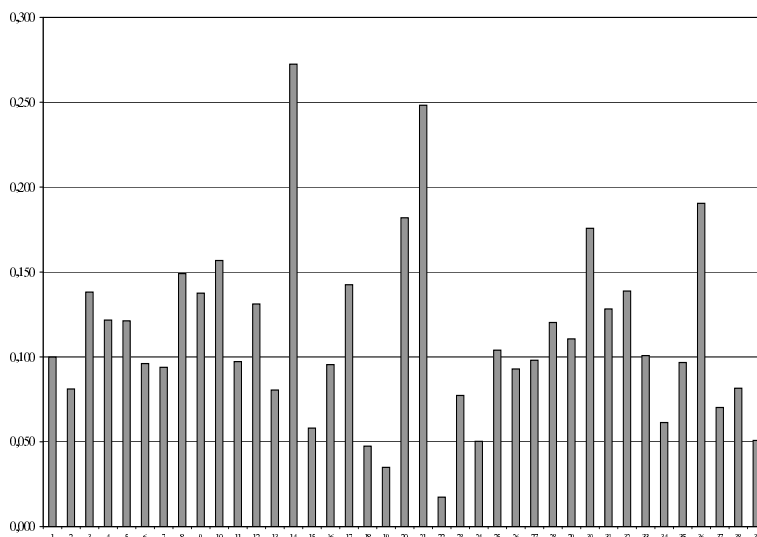


Figure II.14 – Ecart moyen observé entre les valeurs expérimentales et calculées de $\log K_L$ pour chaque liquide ionique.

II.5.2.3 Prédiction des coefficients de partage pour des liquides ioniques non-inclus dans la banque de donnée

L'avantage de la méthode GC-LSER est de pouvoir prédire les coefficients de partage gaz-liquide et eau-liquide ionique dans un grand nombre de liquides ioniques. Afin de tester le pouvoir prédictif de notre modèle, nous avons choisi trois liquides ioniques : 1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate [73], 1-hexadécyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [74] et 1-éthanol-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [52]. Les valeurs des paramètres LSER, des coefficients

de partage expérimentaux et calculés pour chacun des trois liquides ioniques sont donnés en Annexe II.6.5 et II.6.6.

- **1-hexadécyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate**

Il est très intéressant d'utiliser ce liquide ionique pour tester le pouvoir prédictif du modèle GC-LSER car la plus longue chaîne greffée sur un cation imidazolium présent dans la banque de données est une chaîne octyle. Les écarts moyens observés pour la prédiction de $\log K_L$ et $\log P$ sont respectivement 0,150 et 0,153, valeurs voisines des écarts-types moyens des régressions. Les écarts les plus importants sont observés pour les n-alcanes, cet écart augmente avec le nombre de carbone du soluté. Pour les composés polaires, la différence entre les valeurs expérimentales et calculées de $\log K_L$ ($\log P$) est en dessous de 0,1. Ces résultats confirment que le modèle GC-LSER peut être utilisé afin d'extrapoler les valeurs de coefficient de partage des liquides ioniques alkylimidazolium.

- **1-Ethanol-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate**

Les écarts moyens observés pour la prédiction de $\log K_L$ et $\log P$ sont respectivement de 0,145 et 0,185. Les coefficients de partage des alcanes, aromatiques, cétones et aldéhydes sont bien représentés avec un écart inférieur à 0,1. Le modèle GC-LSER a quelques difficultés à estimer avec précision les coefficients de partage des alcools légers ainsi que ceux des chloroalcanes. Cependant, les paramètres du groupe -OH n'ont été calculés qu'à partir d'un seul liquide ionique. Des mesures de coefficients de partage dans des liquides ioniques constitués d'un cation fonctionnalisé alcool sont donc nécessaires afin d'améliorer le pouvoir prédictif pour de tels liquides ioniques.

- **1-Ethyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate**

Trente et une valeurs expérimentales de $\log K_L$ et 30 valeurs de $\log P$ obtenues par IGC ont été prédites avec le modèle GC-LSER. Les écarts moyens observés pour la prédiction de $\log K_L$ et $\log P$ sont respectivement de 0,220 et 0,244. Dans la plupart des cas, les valeurs de $\log K_L$ sont sous-estimées, en particulier pour les n-alcanes. Or, comme nous l'avons montré précédemment, les n-alcanes sont susceptibles d'être retenus par adsorption lors de leur rétention. Si les données de rétention ne sont pas corrigées de l'adsorption, les coefficients de partage peuvent être sur- ou sous-estimés.

Conclusion

Les données chromatographiques présentées dans ce chapitre ont permis de mieux comprendre les interactions entre les composés organiques et les liquides ioniques. Une étude sur les mécanismes de rétention a mis en évidence que les composés apolaires sont retenus majoritairement par adsorption à l'interface gaz/liquide. Cette adsorption est observée avec les liquides ioniques alkyimidazolium à courte chaîne.

Nous avons démontré que les LIs à tâche spécifique permettent d'augmenter considérablement la sélectivité de certains problèmes de séparations. Un grand nombre des LIs étudiés peuvent être envisagés comme remplaçants des solvants organiques volatils classiquement utilisés pour l'extraction liquide-liquide.

Le modèle «GC-LSER» proposé permet une prédiction précise des coefficients de partage des solutés dans les LIs classiques mais aussi à tâche spécifique. De nouvelles données expérimentales restent nécessaires afin d'améliorer le pouvoir prédictif du modèle.

II.6 Annexes

II.6.1 Pressions de vapeur saturante des solutés

Tableau II.15 – Pressions de vapeur saturante des solutés P_1^0 en Pa.

Solutés	303,15 K	323,15 K	343,15 K	Référence
Hexane	24931,3	54029,2	105211,9	[a1]
3-méthylpentane	31055,5	65388,6	124583,4	[a2]
Heptane	7783,4	18880,1	40482,0	[a3]
2,2,4-triméthylpentane	8314,7	19531,5	40780,2	[a2]
Octane	2454,4	6701,2	15807,5	[a1]
Nonane	717,6	2202,1	5817,3	[a4]
Décane	254,4	873,5	2516,4	[a4]
Undécane	81,1	317,5	1019,7	[a4]
Dodécane	28,0	120,6	421,0	[a5]
Tridécane	8,8	43,5	170,5	[a6]
Tétradécane	3,0	16,5	71,0	[a6]
Méthylcyclopentane	22671,0	49091,0	95802,0	[a2]
Cyclohexane	16213,3	36281,9	72489,1	[a2]
Méthylcyclohexane	7822,2	18440,0	38649,2	[a2]
Cycloheptane	4108,1	4516,3	4931,4	[a4]
Benzène	15900,2	36169,6	73432,6	[a2]
Toluène	4955,5	12443,6	27307,8	[a7]
Ethylbenzène	1786,0	4800,4	11361,6	[a8]
m-xylène	1477,1	4160,1	10097,8	[a9]
p-xylène	1576,1	4328,5	10566,8	[a9]
o-xylène	1184,9	3400,2	8307,6	[a9]
1-hexène	30489,9	64718,8	123965,6	[a10]
1-hexyne	21388,1	47765,0	97134,3	[a4]
1-heptyne	7078,6	17114,3	37331,5	[a4]
2-butanone	16255,4	39952,2	100717,7	[a11]
2-pentanone	6044,4	14978,9	33393,7	[a4]
3-pentanone	6611,3	16453,7	36009,2	[a12]
1,4-dioxane	6142,5	15747,1	35721,6	[a13]
Tétrahydrofurane	26809,5	58609,2	115285,7	[a14]
Méthanol	21886,9	55606,6	125167,8	[a15]
Ethanol	10435,7	29498,6	72329,5	[a16]
1-propanol	3955,7	12188,3	32937,9	[a7]
2-propanol	7818,6	23619,4	60700,9	[a17]
2-méthyl-1-propanol	2118,8	7368,8	21002,0	[a18]
1-butanol	1241,9	4559,6	13596,6	[a19]
2,2,2-trifluoroéthanol	12820,8	35993,2	89591,9	[a20]
Ether diéthylique	85925,5	170254,8	308061,4	[a21]
Ether diisopropylique	24680,6	54057,4	106196,5	[a22]
Chloroforme	32331,3	69274,2	133771,1	[a15]
Dichlorométhane	99342,5	179109,2	305611,6	[a23]
Tétrachlorométhane	18888,4	41600,9	82272,2	[a24]
Acétonitrile	14874,7	33892,2	69576,5	[a25]
Nitrométhane	6212,2	15662,8	35024,1	[a24]
1-nitropropane	1774,7	5100,3	12527,0	[a24]
Triéthylamine	11345,2	26137,7	54981,3	[a26]
Pyridine	3640,7	9597,7	22133,9	[a27]
Thiophène	13432,9	31141,9	64335,6	[a28]
Formaldéhyde	604405,1	1063503,9	1754976,8	[a6]
1-propanal	50985,4	109336,8	214519,1	[a4]
1-butanal	18198,6	41551,7	86167,4	[a4]
Acétate d'éthyle	15962,5	37907,1	80119,7	[a29]
Acétate de butyle	2046,0	5831,1	14369,5	[a6]

Références :

[a1] Michou-Saucet, M.-A. ; Jose, J. ; Michou-Saucet, C. ; Merlin, J. C. Pressions de vapeur et

- enthalpies libres d'excès de systèmes binaires : Hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) + n-hexane ; n-heptane ; n-octane : A 298.15 K ; 303.15 K ; 313.15 K ; 323.15 K ; 333.15 K. *Thermochim. Acta* 1984, 75, 85-106.
- [a2] Willingham, C. B. ; Taylor, W. J. ; Pignocco, J. M. ; Rossini, F. D. Vapor pressures and boiling points of some paraffin alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1945, A35, 219.
- [a3] Forziati, A. F. ; Norris, W. R. ; Rossini, F. D. Vapor pressures and boiling points of sixty API-NBS hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1949, A43, 555-563.
- [a4] Thermodynamics Research Center. Texas Engineering Experiment Station, The Texas A. and M. University System, College Station, April 1987.
- [a5] Allemand, N. ; Jose, J. ; Merlin, J.C. Mesure des pressions de vapeur d'hydrocarbures C10 à C18 n-alcanes et n-alkylbenzenes dans le domaine 3-1000 pascal. *Thermochim. Acta* 1986, 105, 79-90.
- [a6] Rowley, R. L. ; Wilding, W. V. ; Oscarson, J. L. ; Zundel, N. A. ; Marshall, T. L. ; Daubert, T. E. ; Danner, R. P. DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties ; Design Institute for Physical Properties. AIChE, New York, 2006.
- [a7] Van Ness, H. C. ; Soczek, C. A. ; Peloquin, G. L. ; Machado, R. L. Thermodynamic excess properties of three alcohol-hydrocarbon systems. *J. Chem. Eng. Data* 1967, 12, 217-224.
- [a8] Dreyer, R. ; Martin, W. ; Von Weber, U. Die Sttigungsdrucke von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Cumol und Brombenzol zwischen 10 und 760 Torr. *J. Prakt. Chem.* 1955, 324-328.
- [a9] Pitzer, K. S. ; Scott, D. W. The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 803-829.
- [a10] Camin, D. L. ; Rossini, F. D. Physical properties of the 17 isomeric hexenes of the API Research Series. *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 1446-1451.
- [a11] Price, T. W. The vapour pressures and densities of mixtures of acetone and methyl ethyl ketone. *J. Chem. Soc. Trans.* 1919, 115, 1116-1126.
- [a12] Baglai, A. K. ; Gurarii, L. L. ; Kuleshov, G. G. Physical properties of compounds used in vitamin synthesis. *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 512-518.
- [a13] Francesconi, R. ; Comelli, F. Excess thermodynamic properties for the binary system 1,4-dioxane-acetonitrile at 40.degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 80-83.
- [a14] Scott, D.W. Tetrahydrofuran : vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2, 833-837.
- [a15] Boublik, T. ; Aim, K. Heats of vaporisation of simple non-spherical molecule compounds. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1972, 3513-3521.
- [a16] Ambrose, D. ; Sprake, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2, 631-645.
- [a17] Weclawski, J. ; Bylicki, A. A new apparatus for total-pressure measurements by the static method : Application to the vapour pressures of cyclohexane, propan-2-ol and pyridine, *Fluid Phase Equilib.* 1983, 12, 143-153.
- [a18] Butler, J. A. V. ; Ramchandani, C. N. ; Thomson, D. W. The solubility of non-electrolytes. Part I. The free energy of hydration of some aliphatic alcohols. *J. Chem. Soc.* 1935, 280-285.
- [a19] Kemme, H. R. ; Kreps, S. I. Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols. *J. Chem. Eng. Data* 1969, 14, 98-102.

- [a20] Lee, J.-W. ; Kim, K.-S. ; Lee, H. Vapor pressures and vapor-liquid equilibria of the 2,2,2-trifluoroethanol + quinoline system. *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 314-316.
- [a21] Poling, B.E. ; Prausnitz, J.M. ; O'Connell, J.P. ; *The properties of gases and liquids* (5th edition), 2001.
- [a22] Ambrose, D. ; Ellender, J. H. ; Sprake, C. H. S. ; Townsend, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XLIII. Vapour pressures of some ethers. *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, 8, 165-178.
- [a23] Garcia-Sanchez, F. ; Romero-Martinez, A. ; Trejo, A. Vapour pressure, critical temperature, and critical pressure of dichloromethane. *J. Chem. Thermodyn.* 1989, 21, 823-826.
- [a24] Lencka, M. ; Szafranski, A. ; Maczynski, A. Combined and recommended data. 1984.
- [a25] Muthu, O. ; Maher, P. J. ; Smith, B. D. Vapor-liquid equilibrium for the binary systems propionitrile-ethylbenzene and acetonitrile-ethyl acetate, -ethyl alcohol, and -toluene. *J. Chem. Eng. Data* 1980, 25, 163-170.
- [a26] Dutt, N. V. ; Kahol, A. P. ; Reddy, P. J. ; Raghunandan, K. S. Isobaric vapor-liquid equilibria for the binary systems of benzene/triethylamine, benzene/trimethyl phosphite, and triethylamine/trimethyl phosphite. *J. Chem. Eng. Data* 1990, 35, 114-117.
- [a27] Lencka, M. Measurements of the vapour pressures of pyridine, 2-methylpyridine, 2,4-dimethylpyridine, 2,6-dimethylpyridine, and 2,4,6-trimethylpyridine from 0.1 kPa to atmospheric pressure using a modified Swi tos awski ebulliometer. *J. Chem. Thermodyn.* 1990, 22, 473-480.
- [a28] White, P. T. ; Barnard-Smith, D. G. ; Fidler, F. A. Vapor pressure-temperature relationships of sulfur compounds related to petroleum. *Ind. Eng. Chem.* 1952, 44, 1430-1438.
- [a29] Macedo, E.A. ; Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibrium for the binary systems ethyl acetate-acetic acid and ethyl propionate-propionic acid. *J. Chem. Eng. Data* 1982, 27, 463-465.

II.6.2 Densités des solutés

Tableau II.16 – Densités des solutés en kg.m⁻³.

Solutés	303,15 K	323,15 K	343,15 K	Référence
Hexane	650,5	631,8	612,3	[b1]
3-méthylpentane	657,0	636,9	615,5	[b2]
Heptane	675,0	657,7	640,4	[b3]
2,2,4-triméthylpentane	683,7	666,9	649,6	[b4]
Octane	694,6	678,1	660,5	[b5]
Nonane	710,5	694,5	678,0	[b5]
Décane	723,0	707,3	691,4	[b6]
Undécane	733,4	718,5	703,3	[b7]
Dodécane	742,6	728,0	713,0	[b6]
Tridécane	749,5	735,2	720,7	[b7]
Tétradécane	755,6	741,5	727,4	[b8]
Méthylcyclopentane	740,0	720,3	699,9	[b9]
Cyclohexane	769,2	750,1	730,5	[b5]
Méthylcyclohexane	760,3	743,0	725,6	[b3]
Cycloheptane	802,7	785,4	767,8	[b10]
Benzène	868,4	846,8	825,1	[b8]
Toluène	857,5	838,6	819,4	[b11]
Ethylbenzène	864,4	854,8	844,4	[b12]
m-xylène	858,1	841,8	825,6	[b13]
p-xylène	852,9	836,1	819,1	[b14]
o-xylène	871,3	854,2	835,8	[b15]
1-hexène	663,8	644,9	626,0	[b9]
1-hexyne	707,0	687,8	667,7	[b2]
1-heptyne	724,2	705,9	687,0	[b2]
2-butanone	794,8	773,3	751,3	[b16]
2-pentanone	797,6	777,7	757,5	[b9]
3-pentanone	1048,4	1060,9	1073,5	[b17]
1,4-dioxane	1022,0	998,9	976,0	[b11]
Tétrahydrofurane	782,0	762,7	743,2	[b2]
Méthanol	780,7	763,2	745,2	[b18]
Ethanol	795,5	779,0	762,1	[b19]
1-propanol	776,6	759,1	740,9	[b19]
2-propanol	794,6	777,5	759,5	[b20]
2-méthyl-1-propanol	802,0	786,2	770,2	[b21]
1-butanol	1374,2	1338,5	1297,2	[b19]
2,2,2-trifluoroéthanol	702,0	677,7	651,5	[b22]
Ether diéthylique	715,5	694,2	671,8	[b23]
Ether diisopropylique	1467,6	1429,1	1390,8	[b2]
Chloroforme	1306,5	1267,8	1228,3	[b16]
Dichlorométhane	1576,8	1553,4	1529,6	[b24]
Tétrachlorométhane	770,1	747,1	723,4	[b13]
Acétonitrile	1116,3	1089,8	1062,4	[b25]
Nitrométhane	995,8	974,4	952,4	[b26]
1-nitropropane	719,1	700,0	680,5	[b2]
Triéthylamine	972,4	952,7	929,9	[b27]
Pyridine	1050,6	1026,5	1001,5	[b28]
Thiophène	722,9	681,0	634,4	[b28]
Formaldéhyde	785,4	761,6	736,6	[b2]
1-propanal	793,9	772,4	750,7	[b2]
1-butanal	1068,7	1042,0	1014,2	[b29]
Acétate d'éthyle	897,0	870,8	843,4	[b2]
Acétate de butyle	870,9	849,7	827,9	[b2]

Références :

- [b1] Heintz, A. ; Schmittecker, B. ; Wagner, D. ; Lichtenthaler, R. N. Excess volumes of binary 1-alkanol/hexane mixtures at temperatures between 283.15 and 323.15 K. J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 487-492.
- [b2] Rowley, R. L. ; Wilding, W. V. ; Oscarson, J. L. ; Zundel, N. A. ; Marshall, T. L. ; Daubert, T.

- E. ; Danner, R. P. DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties ; Design Institute for Physical Properties. AIChE, New York, 2006.
- [b3] Christopher, P. M. ; Laukhuf, W. L. S. ; Plank. C. A. The densities of methylcyclohexane-n-heptane mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 1976, 443-445.
- [b4] Marsh, K. N. Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties. Blackwell Scientific Pub. : Oxford, 1987
- [b5] Aicart, E. ; Tardajos, G. ; Diaz Pena. M. Isothermal compressibility of cyclohexane + n-hexane, cyclohexane + n-heptane, cyclohexane + n-octane, and cyclohexane + n-nonane. *J. Chem. Eng. Data*. 1980, 140-145.
- [b6] Dornte, R. W. ; Smyth, C. P. The dielectric polarization of liquids. X. The polarization and refraction of the normal paraffins. *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52, 3546-3552.
- [b7] Doolittle, A.K. ; Peterson. R.H. Preparation and Physical Properties of a Series of n-Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 2145-2151.
- [b8] Diaz Pena, M. ; Tardajos, G. Isothermal compressibilities of n-alkanes and benzene. *J. Chem. Thermodyn.* 1978, 10, 19-24.
- [b9] Thermodynamics Research Center. Texas Engineering Experiment Station, The Texas A. and M. University System, College Station, April 1987.
- [b10] Meyer, E. F. ; Hotz, C. A. Cohesive Energies in Polar Organic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 1976, 21, 274-279.
- [b11] Prengle, H. W. ; Felton, E. G. ; Pike, M. A. Thermodynamics of solutions—Volume change on mixing for four systems. *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, 193-196.
- [b12] Singh, R. P. ; Sinha, C. P. ; Das, J. C. ; Ghosh, P. Viscosity and density of ternary mixtures for toluene, ethylbenzene, bromobenzene, and 1-hexanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1989, 34, 335-338.
- [b13] Azim, M. A. ; Bhatnagar, S. S. ; Mathur, R. N. Influence of temperature on the diamagnetism of certain liquids. *Philos. Mag.* 1933, 16, 580-593.
- [b14] Richards, T. W. ; Speyers, C. L. ; Carver, E. K. The determination of surface tension with very small volumes of liquid, and the surface tensions of octanes and xylenes at several temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 1924, 46, 1196-1207.
- [b15] Serrano, L. ; Silva, J. A. ; Farelo, F. Densities and viscosities of binary and ternary liquid systems containing xylenes. *J. Chem. Eng. Data*, 1990, 35, 288-291.
- [b16] Lagemann, R. T. ; McMillan, D. R. ; Woolf, W. E. Temperature Variation of Ultrasonic Velocity in Liquids. *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 369-373.
- [b17] Baglai, A. K. ; Gurarii, L. L. ; Kuleshov, G. G. Physical properties of compounds used in vitamin synthesis. *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 512-518.
- [b18] Diaz Pena, M. ; Tardajos, G. Isothermal compressibilities of n-1-alcohols from methanol to 1-dodecanol at 298.15, 308.15, 318.15, and 333.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1979, 11, 441-445.
- [b19] Garcia, B. ; Herrera, C. ; Leal, J. M. Shear viscosities of binary liquid mixtures : 2-pyrrolidinone with 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 269-274.
- [b20] Paez, S. ; Contreras, M. Densities and viscosities of binary mixtures of 1-propanol and 2-propanol with acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data* 1989, 34, 455-459.
- [b21] Costello, J. M. ; Bowden, S. T. The temperature variation of orthobaric density difference in liquid-vapor systems. III. Alcohols. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1958, 77, 36.

- [b22] Kim, K.-S. ; Lee, H. Densities, Viscosities, and Surface Tensions of the Trifluoroethanol + Quinoline System. *J. Chem. Eng. Data* 2002, 47, 216-218.
- [b23] Hales, J. L. ; Gundry, H. A. ; Ellender, J. H. Liquid densities from 288 to 490 K of four organic oxygen compounds. *J. Chem. Thermodyn.* 1983, 15, 211-215.
- [b24] Phillips, T. W. ; Murphy, K. P. Liquid viscosity of halocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 1970, 15, 304-307.
- [b25] Kratzke, H. ; Muller, S. Thermodynamic properties of acetonitrile 2. (p , ρ , T) of saturated and compressed liquid acetonitrile. *J. Chem. Thermodyn.* 1985, 17, 151-158.
- [b26] Berman, H. A. ; West, E. D. Density and vapor pressure of nitromethane 26.degree. to 200.degree. *J. Chem. Eng. Data* 1967, 12, 197-199.
- [b27] Costello, J. M. ; Bowden, S. The Temperature Variation of Orthobaric Density Difference in Liquid-Vapour Systems. V. Amines. *T. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1959, 78, 391.
- [b28] Holland, R. S. ; Smyth, C. P. Microwave Adsorption and Molecular Structure in Liquids. X. The Relaxation Times of Nine Heterocyclic Molecules. *J. Phys. Chem.* 1955, 59, 1088-1092.
- [b29] Friend, J. N. ; Hargreaves, W. D. Viscosities and rheochors of aldehydes, nitriles and of secondary and tertiary amines. *Philos. Mag.* 1944, 35, 619-631.

II.6.3 Coefficients d'activité à dilution infinie des solutés dans les différents liquides ioniques.

- Tableau II.17 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 44 solutés dans le liquide ionique [BMIM][BF₄] à 303,55 et 312,55 K.
- Tableau II.18 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 44 solutés dans le liquide ionique [BMIM][BF₄] à 322,55 et 332,5 K.
- Tableau II.19 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 44 solutés dans le liquide ionique [DMIM][DMP] à 312,55, 332,65 et 352,75 K.
- Tableau II.20 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 42 solutés dans le liquide ionique [EMIM][DEP] à 312,55, 332,65 et 352,75 K.
- Tableau II.21 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 41 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][BF₄] à 302,55, 312,65 et 332,75 K.
- Tableau II.22 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 38 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][PF₆] à 302,55, 312,65 et 332,75 K.
- Tableau II.23 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 49 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][Tf₂N] à 322,55, 332,55 et 342,85 K.
- Tableau II.24 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 39 solutés dans le liquide ionique [THC₁₄P][Tf₂N] à 302,45, 322,35 et 342,45 K.
- Tableau II.25 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [TMHN][Tf₂N] à 322,65, 343,85 et 352,65 K.
- Tableau II.26 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 49 solutés dans le liquide ionique [EMIM][DCA] à 322,65, 332,85 et 343,15 K.
- Tableau II.27 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [CNMIM][DCA] à 312,75, 322,55 et 332,55 K.
- Tableau II.28 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [(CH₃O)₂IM][Tf₂N] à 312,45, 323,15 et 332,70 K.
- Tableau II.29 : Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [(C₂H₅OCH₂)MIM][Tf₂N] à 332,65, 342,75 et 353,15 K.

Tableau II.17 – γ_i^∞ de 44 solutés dans le liquide ionique [BMIM][BF₄] à 303,55 et 312,55 K.

Solutés	T = 303,35 K						T = 312,55 K					
	γ^∞ non-corrigés				Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés				Valeurs corrigées	
	Taux de remplissage (%)				K_L	γ^∞	Taux de remplissage (%)				K_L	γ^∞
	10,10	15,30	20,00	25,29			10,10	15,30	20,00	25,29		
Hexane	94,31	91,43	94,92	97,27	3,6 ± 0,1	132,86	53,98	81,01	81,63	88,05	2,6 ± 0,1	130,45
3-Méthylpentane	63,86	75,22	79,77	83,22	3,1 ± 0,2	126,11	50,49	58,14	66,88	72,27	2,9 ± 0,2	94,30
Heptane	120,31	153,58	158,75	163,29	6,0 ± 0,7	259,08	104,58	109,00	140,75	145,15	4,1 ± 1,0	250,01
2,2,4-Triméthylpentane	131,90	157,46	164,29	173,75	4,5 ± 0,3	321,18	106,39	119,42	146,13	154,18	4,2 ± 0,3	231,46
Octane	188,44	244,70	256,17	273,12	11,5 ± 0,3	424,91	159,46	180,85	219,51	237,48	8,4 ± 0,1	368,37
Nonane	305,91	419,55	450,19	484,31	17,5 ± 0,6	955,62	262,08	297,41	366,37	417,22	12,6 ± 1,2	792,80
Méthylcyclopentane	43,92	50,33	51,84	52,73	8,5 ± 0,1	62,19	40,53	41,03	46,62	47,20	7,0 ± 0,3	53,50
Cyclohexane	44,97	49,18	46,28	51,62	11,9 ± 0,1	62,53	40,89	39,86	45,00	44,88	10,6 ± 0,3	48,41
Méthylcyclohexane	66,93	75,49	77,65	79,54	15,7 ± 0,1	98,30	60,39	60,76	68,33	71,27	12,6 ± 0,3	82,69
Cycloheptane	63,26	67,67	68,04	70,26	37,6 ± 0,8	78,71	82,31	80,45	89,34	93,24	29,3 ± 0,2	98,21
Benzène	2,51	2,56	2,53	2,46	344,2 ± 4,2	2,20	2,50	2,32	2,44	2,35	240,6 ± 7,5	2,17
Toluène	4,23	4,31	4,24	4,16	555,7 ± 15,9	4,37	4,20	3,89	4,09	4,03	402,2 ± 7,2	3,96
Ethylbenzène	7,41	7,62	7,49	7,35	928,5 ± 59,1	7,25	7,44	6,95	7,39	7,15	636,2 ± 21,1	6,73
m-Xylène	7,77	7,78	7,82	7,48	1041,4 ± 10,1	7,81	7,23	6,98	7,48	7,18	683,0 ± 29,8	7,40
p-Xylène	7,05	7,18	7,20	6,93	1037,0 ± 14,6	7,36	7,06	6,49	6,95	6,76	720,5 ± 12,8	6,68
o-Xylène	6,21	6,34	6,37	6,11	1553,3 ± 27,5	6,53	5,53	5,74	6,09	5,90	1122,9 ± 68,9	5,55
1-Hexène	36,41	37,40	38,11	40,34	8,2 ± 0,7	48,02	30,82	32,96	35,26	37,23	7,1 ± 0,4	39,33
1-Hexyne	7,77	7,45	7,47	7,65	68,0 ± 0,9	8,29	7,17	6,90	7,32	7,51	52,1 ± 1,1	7,53
1-Heptyne	12,74	12,43	12,57	12,73	128,6 ± 3,8	13,22	12,35	11,55	12,28	12,53	90,9 ± 1,4	12,54
2-Butanone	1,61	1,64	1,65	1,58	493,4 ± 17,2	1,50	1,63	1,50	1,61	1,56	342,4 ± 7,1	1,48
2-Pentanone	2,80	2,85	2,87	2,75	764,5 ± 32,5	2,60	2,82	2,64	2,78	2,71	507,5 ± 10,0	2,60
3-Pentanone	2,81	2,89	2,90	2,77	691,1 ± 33,0	2,63	2,84	2,62	2,80	2,71	466,0 ± 10,3	2,57
1,4-Dioxane	1,35	1,39	1,38	1,29	1556,3 ± 59,4	1,26	1,38	1,27	1,36	1,31	1023,2 ± 23,4	1,24
Méthanol	1,32	1,32	1,33	1,22	452,2 ± 25,8	1,22	1,19	1,06	1,21	1,22	293,9 ± 16,3	1,22
Ethanol	2,33	2,28	2,29	2,23	535,5 ± 6,4	2,15	2,12	1,75	2,00	1,98	374,0 ± 4,1	1,91
1-Propanol	3,34	3,33	3,39	3,11	974,4 ± 53,0	3,12	3,06	2,79	2,98	2,75	672,1 ± 34,6	2,70
2-Propanol	3,23	3,24	3,30	3,18	479,9 ± 12,0	3,20	2,93	2,72	2,87	2,79	333,9 ± 7,8	2,76
2-Méthyl-1-propanol	4,83	4,80	4,78	4,20	1356,5 ± 119,5	4,17	4,22	3,79	4,14	4,07	792,0 ± 13,7	3,99
1-Butanol	5,38	5,21	5,33	4,73	2035,8 ± 103,9	4,74	4,63	4,09	4,37	3,99	1375,4 ± 71,9	3,82
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,37	0,37	0,33	0,36	2579,2 ± 84,9	0,36	0,37	0,32	0,34	0,35	1786,3 ± 39,2	0,33
Diéthyléther	8,46	8,99	8,93	9,44	13,8 ± 0,1	10,15	8,38	8,26	8,72	9,05	11,0 ± 0,3	9,39
Diisopropyléther	26,90	27,69	26,58	30,17	15,9 ± 1,3	30,70	23,86	24,19	26,60	28,77	10,2 ± 1,2	33,47
Chloroforme	1,03	1,05	1,07	1,02	359,8 ± 13,3	1,04	1,09	1,03	1,07	1,06	253,3 ± 6,7	1,04
Dichlorométhane	0,70	0,71	0,71	0,69	175,0 ± 5,3	0,69	0,76	0,69	0,75	0,73	130,7 ± 3,0	0,72
Tétrachlorométhane	5,37	5,51	5,54	5,40	115,5 ± 2,9	5,53	5,38	5,11	5,52	5,33	81,9 ± 2,7	5,44
Acétonitrile	0,66	0,66	0,67	0,66	1241,7 ± 18,2	0,65	0,65	0,61	0,64	0,63	887,2 ± 14,2	0,63
Nitrométhane	0,58	0,59	0,56	-	3274,4 ± 41,2	0,59	0,60	0,55	0,58	0,57	2268,6 ± 49,5	0,56
1-Nitropropane	1,56	1,55	1,56	-	4385,4 ± 58,5	1,54	1,53	1,40	1,50	-	2845,7 ± 3,9	1,46
Triéthylamine	14,91	25,62	25,24	14,00	112,5 ± 46,3	9,44	16,43	25,42	22,14	14,66	81,8 ± 18,8	8,90
Pyridine	1,00	1,01	0,95	0,97	3318,2 ± 102,4	1,00	1,01	0,94	1,00	0,99	2141,8 ± 32,2	0,99
Thiophène	1,62	1,62	1,64	1,53	573,9 ± 19,2	1,56	1,63	1,52	1,60	1,54	402,7 ± 14,1	1,52
Formaldéhyde	0,22	0,22	0,23	0,22	91,8 ± 2,7	0,22	0,23	0,45	0,24	0,23	66,6 ± 3,6	0,23
1-propanal	1,36	1,37	1,41	1,36	171,4 ± 5,6	1,38	1,33	1,29	1,35	1,31	125,7 ± 5,8	1,33
1-butanal	2,22	2,21	2,27	2,19	301,9 ± 7,3	2,19	2,21	2,09	2,19	2,14	214,1 ± 6,7	2,13

Tableau II.18 – γ_i^∞ de 44 solutés dans le liquide ionique [BMIM][BF₄] à 322,55 et 332,55 K.

Solutés	T = 322,55 K						T = 332,55 K					
	γ^∞ non-corrigés Taux de remplissage (%)				Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés Taux de remplissage (%)				Valeurs corrigées	
	10,10	15,30	20,00	25,29	K_L	γ^∞	10,10	15,30	20,00	25,29	K_L	γ^∞
Hexane	75,62	65,91	73,76	79,93	2,5 ± 0,2	97,36	56,43	49,08	66,68	68,58	2,4 ± 0,1	74,19
3-Méthylpentane	72,80	51,28	62,44	67,25	2,4 ± 0,1	82,92	44,60	43,06	56,13	66,47	-	152,01
Heptane	91,44	96,72	116,67	130,64	3,2 ± 0,3	216,04	109,80	88,48	109,94	113,65	3,3 ± 0,4	142,31
2,2,4-Triméthylpentane	92,42	106,06	116,92	139,91	3,4 ± 1,2	197,53	89,22	80,85	124,64	122,71	-	271,78
Octane	140,45	170,35	198,02	211,10	5,8 ± 0,4	333,47	144,03	128,62	164,43	182,29	4,2 ± 0,5	297,93
Nonane	232,94	270,08	334,94	370,58	9,7 ± 0,3	612,49	218,55	201,34	295,55	312,07	7,8 ± 0,7	463,75
Méthylcyclopentane	37,09	40,33	40,71	44,00	6,1 ± 1,1	42,76	36,55	32,07	37,32	42,25	3,4 ± 0,5	55,40
Cyclohexane	35,98	37,17	39,02	41,51	8,3 ± 1,0	42,66	36,05	34,29	35,08	37,79	7,2 ± 1,6	35,28
Méthylcyclohexane	54,35	56,08	61,47	61,76	10,9 ± 0,1	64,23	53,95	51,12	52,69	58,22	8,5 ± 2,2	57,10
Cycloheptane	111,60	108,82	120,74	122,27	21,4 ± 0,4	131,04	154,93	139,01	147,95	161,56	16,4 ± 0,1	166,53
Benzène	2,48	2,32	2,36	2,39	158,9 ± 5,9	2,25	2,50	2,16	2,31	2,35	116,5 ± 11,8	2,16
Toluène	4,17	3,85	3,95	4,00	262,3 ± 5,6	3,97	4,21	3,63	3,85	3,96	183,3 ± 5,1	3,84
Ethylbenzène	7,39	6,80	7,00	7,10	394,6 ± 7,3	6,85	7,40	6,41	6,81	7,01	270,3 ± 12,7	6,51
m-Xylène	7,39	6,78	6,98	6,96	453,6 ± 14,0	6,89	7,35	6,36	6,75	6,95	304,8 ± 15,0	6,56
p-Xylène	7,01	6,44	6,64	6,77	447,0 ± 6,6	6,71	6,99	6,08	6,39	6,64	307,7 ± 17,4	6,26
o-Xylène	6,08	5,62	5,76	5,89	655,2 ± 9,9	5,83	6,14	5,30	5,62	5,08	511,9 ± 39,8	4,77
1-Hexène	29,67	29,20	30,95	33,64	5,5 ± 0,3	36,27	28,11	26,18	30,08	32,92	3,7 ± 0,2	38,84
1-Hexyne	7,35	6,84	7,22	7,46	36,2 ± 0,9	7,47	7,53	6,58	6,89	7,27	28,0 ± 1,8	6,82
1-Heptyne	12,41	11,45	12,20	12,19	63,3 ± 0,3	11,94	12,75	10,91	11,62	12,22	43,8 ± 2,5	11,74
2-Butanone	1,55	1,42	1,47	1,49	225,2 ± 4,6	1,44	1,42	1,23	1,30	1,35	164,9 ± 8,2	1,25
2-Pentanone	2,85	2,61	2,71	2,74	324,6 ± 6,4	2,66	2,86	2,48	2,64	2,71	229,9 ± 4,6	2,53
3-Pentanone	2,85	2,62	2,71	2,74	296,0 ± 5,8	2,66	2,87	2,49	2,65	2,72	211,2 ± 10,0	2,52
1,4-Dioxane	1,40	1,28	1,32	1,33	640,7 ± 13,6	1,28	1,42	1,22	1,29	1,33	448,1 ± 22,7	1,22
Méthanol	0,96	0,92	0,99	1,14	190,5 ± 15,7	1,22	1,04	0,86	0,93	1,05	132,1 ± 16,8	1,18
Ethanol	1,92	1,80	1,82	1,83	258,8 ± 9,2	1,70	1,78	1,03	1,61	1,28	183,6 ± 60,2	1,53
1-Propanol	2,80	2,48	2,62	2,49	439,6 ± 25,9	2,43	2,57	2,18	2,30	2,31	304,3 ± 13,1	2,14
2-Propanol	2,65	2,36	2,50	2,54	220,3 ± 6,4	2,50	2,42	2,09	2,20	2,29	159,8 ± 9,2	2,15
2-Méthyl-1-propanol	3,74	3,36	3,56	3,31	541,0 ± 39,6	3,28	3,44	2,92	3,10	3,06	367,3 ± 14,7	2,84
1-Butanol	4,12	3,67	3,87	3,39	861,8 ± 92,5	3,33	3,73	3,15	3,31	2,93	613,4 ± 51,0	2,69
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,36	0,32	0,34	0,33	1130,6 ± 52,0	0,32	0,36	0,30	0,31	0,33	767,8 ± 41,4	0,30
Diéthyléther	8,11	8,05	8,45	7,92	9,2 ± 0,7	8,18	8,69	7,75	8,57	8,28	7,6 ± 0,3	7,42
Diisopropyléther	21,55	24,96	25,70	27,28	8,9 ± 1,2	26,92	22,28	22,23	24,30	25,04	7,1 ± 0,4	24,26
Chloroforme	1,13	1,07	1,07	1,10	170,2 ± 5,9	1,09	1,20	1,05	1,11	1,15	123,8 ± 6,2	1,09
Dichlorométhane	0,80	0,76	0,77	0,78	91,1 ± 3,0	0,79	0,88	0,76	0,80	0,84	70,6 ± 3,7	0,79
Tétrachlorométhane	5,33	5,06	5,27	5,37	57,6 ± 1,0	5,38	5,52	4,88	5,18	5,42	42,6 ± 2,3	5,20
Acétonitrile	0,63	0,58	0,62	0,63	591,7 ± 20,5	0,64	0,66	0,55	0,60	0,61	435,0 ± 16,9	0,61
Nitrométhane	0,61	0,55	0,57	0,57	1470,7 ± 42,0	0,56	0,62	0,52	0,56	0,57	992,0 ± 52,6	0,56
1-Nitropropane	1,53	1,39	1,43	-	1741,8 ± 26,3	1,46	1,54	1,30	1,36	-	1081,7 ± 4,9	1,50
Triéthylamine	11,45	23,36	24,68	28,67	14,0 ± 2,4	35,28	13,13	17,92	25,93	27,21	5,8 ± 1,4	59,39
Pyridine	1,04	0,93	0,98	0,99	1390,2 ± 35,6	0,97	1,06	0,90	0,96	1,01	948,9 ± 46,1	0,94
Thiophène	1,65	1,50	1,55	1,57	268,8 ± 5,6	1,54	1,66	1,42	1,52	1,59	194,6 ± 9,8	1,49
Formaldéhyde	0,25	0,24	0,25	0,25	47,1 ± 1,4	0,26	0,27	0,24	0,26	0,27	37,3 ± 1,8	0,25
1-propanal	1,30	1,23	1,26	1,29	91,2 ± 1,8	1,29	1,31	1,15	1,23	1,26	70,2 ± 3,3	1,21
1-butanal	2,11	2,03	2,07	2,10	144,8 ± 4,8	2,15	2,19	1,90	2,01	2,09	105,5 ± 2,7	2,06

Tableau II.19 – γ^∞ de 44 solutés dans le liquide ionique [DMIM][DMP] à 312,55, 332,65 et 352,75 K.

Solutés	T = 312,55 K					T = 332,65 K					T = 352,75 K				
	γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées	
	Taux de remplissage (%)			K_L	γ^∞	Taux de remplissage (%)			K_L	γ^∞	Taux de remplissage (%)			K_L	γ^∞
	24,89	20,12	15,03			24,89	20,12	15,03			24,89	20,12	15,03		
Hexane	101,15	105,92	102,35	4,0±0,4	99,73	-	60,62	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Méthylpentane	99,17	91,12	77,63	1,9±0,1	169,36	-	56,44	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane	186,75	176,80	154,34	4,4±0,3	276,64	174,61	137,60	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2,4-Triméthylpentane	234,25	198,48	159,92	1,5±0,1	769,62	192,03	128,76	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane	309,89	280,42	230,50	5,4±0,5	666,92	235,32	217,99	178,22	3,2±0,3	467,10	-	-	-	-	-
Nonane	526,83	464,32	369,27	7,5±1,0	1562,16	397,61	405,92	297,95	4,3±0,5	1005,72	268,13	-	-	-	-
Décane	724,65	614,36	484,16	10,5±0,1	2979,04	602,93	527,42	421,83	6,2±0,3	1688,50	371,25	324,56	238,74	1,5±0,7	2738,45
Undécane	1057,96	879,75	674,73	11,6±0,6	7967,58	659,18	791,09	522,74	16,7±3,4	1621,81	496,32	446,17	340,43	5,4±1,3	1757,63
Dodécane	-	-	-	-	-	863,17	1081,88	743,02	44,0±6,6	1560,10	609,97	535,17	403,76	7,7±1,6	2898,28
Méthylcyclopentane	61,56	58,78	56,18	6,3±0,2	69,99	50,94	43,51	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclohexane	60,01	60,39	55,70	8,8±0,8	68,83	51,25	46,98	41,37	3,9±0,2	76,76	-	-	-	-	-
Méthylcyclohexane	97,30	92,85	85,59	10,0±0,1	121,96	77,97	76,10	70,01	6,2±0,2	93,69	63,67	63,33	-	-	-
Cycloheptane	122,53	119,30	110,74	23,1±0,7	146,92	216,91	211,97	194,85	12,3±0,4	263,84	321,73	334,84	-	-	-
Benzène	3,84	3,71	3,66	151±6	4,05	3,64	3,64	3,51	78,4±1,9	3,82	3,61	3,60	3,45	42,7±1,4	3,77
Toluène	7,63	7,41	7,27	231±7	8,11	7,14	7,26	7,04	114±6	7,32	6,95	6,91	6,76	59,3±0,5	7,10
Ethylbenzène	13,93	13,54	13,26	338±9	14,93	12,78	13,33	12,79	159±15	13,10	12,31	12,25	11,66	72,6±2,3	13,40
m-Xylène	16,21	15,83	15,34	338±3	17,62	14,52	14,89	14,40	159±10	14,91	14,16	13,76	13,09	68,9±0,6	15,88
p-Xylène	15,46	15,04	14,46	330±2,1	17,15	14,02	14,35	13,76	156±11	14,66	13,00	13,07	12,24	71,1±0,7	14,46
o-Xylène	13,03	12,71	12,34	519±6	14,12	11,78	12,33	11,86	242±23	11,98	11,55	11,56	11,15	109±3	12,20
1-Hexène	55,73	52,15	46,54	4,3±0,1	77,75	44,02	42,03	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Hexyne	6,88	6,68	6,67	66,0±2,8	6,99	7,47	7,21	7,20	30,3±1,7	7,49	6,91	7,14	8,78	25,0±1,4	4,84
1-Heptyne	11,65	11,39	11,16	109±2	12,27	12,77	12,33	12,19	46,1±2,2	13,27	11,67	12,13	14,39	35,3±1,3	8,66
2-Butanone	3,76	3,61	3,58	152±9	3,93	3,02	3,08	2,86	74,5±6,9	3,29	2,51	2,44	2,33	40,6±0,5	2,63
2-Pentanone	7,09	6,77	6,55	196±9	7,93	6,30	6,70	5,86	91,8±20,5	7,53	5,96	6,12	5,73	53,3±4,9	6,36
3-Pentanone	6,81	6,66	6,36	186±2	7,58	6,20	6,48	5,88	90,9±13,8	6,97	6,07	6,19	5,82	49,3±3,9	6,46
1,4-Dioxane	2,89	2,80	2,75	489±20	3,07	2,66	2,74	2,56	227±24	2,86	2,62	2,62	2,52	115±3	2,73
Méthanol	0,05	0,05	0,05	7461±232	0,06	0,06	0,07	0,06	2951±60	0,06	0,07	0,08	0,07	1280±145	0,07
Ethanol	0,09	0,10	0,09	9213±460	0,09	0,10	0,10	0,10	3590±77	0,09	0,10	0,10	0,10	1586±151	0,10
1-Propanol	0,15	0,16	0,15	13150±1195	0,16	0,17	0,17	0,17	4557±30	0,17	0,17	0,18	0,17	1836±273	0,17
2-Propanol	0,21	0,23	0,21	4887±804	0,22	0,23	0,22	0,22	1817±171	0,22	0,23	0,23	0,23	799±51	0,22
2-Méthyl-1-propanol	0,22	0,24	0,22	16580±3178	0,22	0,24	0,22	0,23	5417±805	0,23	0,24	0,24	0,24	2135±110	0,23
1-Butanol	0,24	0,25	0,24	23401±2379	0,26	0,26	0,26	0,26	7467±124	0,26	0,25	0,27	0,26	2884±363	0,26
Ether diéthylique	16,59	16,55	15,04	6,3±0,6	19,22	15,47	14,49	-	-	-	-	-	-	-	-
Ether diisopropylique	54,93	52,35	45,42	5,0±0,5	80,69	43,78	41,46	-	-	-	-	-	-	-	-
Chloroforme	0,21	0,20	0,20	1405±68	0,22	0,25	0,26	0,25	622±27	0,26	0,33	0,33	0,32	267±8	0,34
Dichlorométhane	0,35	0,34	0,33	313±13	0,35	0,43	0,43	0,42	157±5	0,42	0,55	0,53	0,52	77,3±2,4	0,54
Tetrachlorométhane	4,02	3,90	3,81	123±3	4,28	4,18	4,09	4,01	61,0±1,2	4,32	4,55	4,40	4,33	31,4±1,3	4,63
Acétonitrile	0,79	0,78	0,76	805±6	0,81	0,78	0,78	0,74	399±14	0,80	0,81	0,79	0,78	212±5	0,80
Nitrométhane	0,56	0,67	0,68	3100±614	0,48	0,78	0,74	0,59	873±21	0,76	0,82	0,81	0,58	126±15	0,83
1-Nitropropane	0,48	0,66	0,63	8347±370	0,59	1,65	1,67	1,67	1228±10	1,57	1,61	1,59	1,10	536±5,1	1,63
Pyridine	1,51	1,47	1,38	1433±22	1,74	1,40	1,47	1,40	739±77	1,43	1,09	1,44	1,44	358±0,1	1,42
Thiophène	1,61	1,58	1,55	428±6	1,68	1,62	1,63	1,57	197±0,1	1,75	1,75	1,70	1,66	101±3	1,81
Formaldéhyde	0,58	0,58	0,57	33,9±0,9	0,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Propanal	2,73	2,65	2,60	70,1±1,6	2,82	2,48	2,54	2,51	37,2±3,1	2,72	2,56	2,32	2,29	21,0±3,6	2,66
1-Butanal	4,67	4,51	4,42	109±4	4,94	4,14	4,33	4,14	54,5±0,2	4,74	4,12	4,02	3,87	31,6±0,2	4,29

Tableau II.20 – γ^∞ pour 42 solutés dans le liquide ionique [EMIM][DEP] à 312,55, 332,65 et 352,75 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	312,55	332,55	352,55				298,15
Hexane	19,88	17,39	14,91	0,47	788,88	0,994	22,58
3-Méthylpentane	17,94	15,92	14,04	0,74	673,52	0,998	19,97
Heptane	29,15	26,08	22,58	1,14	701,24	0,988	32,73
2,2,4-Triméthylpentane	34,44	29,47	27,54	1,54	619,80	0,965	37,46
Octane	43,93	37,06	32,40	1,10	839,05	0,999	49,87
Nonane	69,66	57,68	48,45	1,05	999,84	1,000	81,39
Méthylcyclopentane	11,56	10,24	9,55	0,75	527,60	0,986	12,46
Cyclohexane	11,22	9,64	9,07	0,52	589,78	0,958	12,14
Méthylcyclohexane	15,96	14,06	12,89	0,88	590,69	0,994	17,41
Cycloheptane	20,36	38,63	68,51	13,71	-3342,54	1,000	12,14
Benzène	1,65	1,67	1,67	0,60	-31,60	0,876	1,65
Toluène	2,76	2,76	2,79	1,09	-24,26	0,573	2,75
Ethylbenzène	4,13	4,14	4,14	1,44	-5,67	0,795	4,12
m-xylène	4,89	4,76	4,72	1,28	95,85	0,924	4,95
p-xylène	4,64	4,60	4,46	1,20	106,60	0,889	4,73
o-xylène	4,19	4,14	4,18	1,40	8,38	0,055	4,18
1-hexène	11,18	10,26	9,57	1,04	427,81	1,000	11,93
1-hexyne	2,09	2,29	2,40	1,96	-381,39	0,980	1,98
1-heptyne	2,96	3,28	3,48	2,51	-443,85	0,989	2,78
2-butanone	1,73	1,47	1,20	-2,68	1013,84	0,990	2,05
2-pentanone	2,64	2,62	2,55	0,67	93,68	0,859	2,69
3-pentanone	2,45	2,46	2,45	0,92	-8,09	0,296	2,45
1,4-dioxane	1,63	1,59	1,54	-0,04	165,53	0,997	1,68
Méthanol	0,03	0,04	0,05	0,06	-1088,09	0,993	0,03
Ethanol	0,06	0,07	0,08	0,10	-919,90	0,997	0,05
1-propanol	0,07	0,08	0,08	-0,76	-609,45	1,000	0,06
2-propanol	0,09	0,10	0,12	-0,43	-605,44	0,995	0,09
2-methyl-1-propanol	0,08	0,08	0,10	-0,53	-643,03	0,997	0,07
1-butanol	0,08	0,09	0,11	-0,37	-661,08	0,998	0,08
Ether diéthylique	4,82	4,54	4,21	0,39	369,98	0,989	5,12
Ether diisopropylique	11,39	10,79	10,14	1,41	319,67	0,995	12,00
Chloroforme	0,07	0,10	0,13	2,66	-1652,34	0,999	0,06
Dichlorométhane	0,16	0,22	0,27	2,59	-1372,72	1,000	0,13
Tétrachlorométhane	1,37	1,51	1,65	1,99	-523,50	1,000	1,26
Acétonitrile	0,59	0,60	0,61	-0,29	-73,78	0,987	0,58
Nitrométhane	-	0,43	0,45	-0,02	-273,87	1,000	0,39
1-nitropropane	-	1,04	1,08	0,66	-205,08	1,000	0,97
Pyridine	-	0,85	0,91	0,98	-379,74	1,000	0,74
Thiophène	0,83	0,89	0,94	0,88	-332,59	1,000	0,79
Formaldéhyde	0,25	0,28	-	0,31	-526,71	1,000	0,23
1-propanal	1,33	1,27	1,20	-0,61	280,56	0,992	1,39
1-butanal	1,91	1,86	1,77	0,01	201,29	0,963	1,98

Tableau II.21 – γ^∞ de 41 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][BF₄] à 302,55, 312,65 et 332,75 K.

Solutés	T = 302,55 K					T = 312,65 K					T = 332,75 K					
	γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées		γ^∞ non-corrigés			Valeurs corrigées		
	Taux de remplissage (%)					Taux de remplissage (%)					Taux de remplissage (%)					
	35,20	25,49	20,00	K_L	γ^∞	37,00	35,20	25,49	20,00	K_L	γ^∞	35,20	25,49	20,00	K_L	γ^∞
Heptane	898,7	473,9	346,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane	1213	685,9	535,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	1790	980,3	776,1	-	-	2119	1702	890,5	763,1	-	-	1383	790,6	719,9	-	-
Décane	2176	1169	934,1	-	-	2537	2076	1076	930,4	-	-	1914	905,7	878,0	-	-
Undécane	2808	1477	1203	-	-	3343	2747	1331	1160	-	-	2454	1035	1028	-	-
Dodécane	3253	1676	1397	-	-	3858	3257	1560	1394	-	-	2296	1239	1283	-	-
Cyclohexane	349,9	230,2	255,8	1,8±1,5	551,9	364,6	320,2	194,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Méthylcyclohexane	498,0	367,2	319,0	1,2±0,6	1725	543,4	483,9	297,9	282,4	-	-	-	-	-	-	-
Cycloheptane	486,1	356,3	300,5	0,3±0,1	2341	733,3	706,7	464,5	431,7	-	-	1177	819,0	704,9	2,6 ± 0,4	1397,8
Benzène	10,69	9,63	8,87	69,9±1,5	14,45	9,65	10,19	9,18	8,72	58,4±7	11,63	9,09	8,51	8,12	34,4 ± 0,6	9,75
Toluène	21,20	19,19	17,75	115,2±2,5	28,22	19,27	20,31	17,99	17,45	89,4±3,1	23,21	18,55	16,78	15,75	49,5 ± 3,2	18,94
Ethylbenzène	47,46	42,33	38,65	134,1±2,8	67,39	43,46	45,71	39,77	38,56	103,0±3,9	54,25	39,40	36,38	34,65	53,4 ± 0,1	43,94
m-xylène	44,69	40,43	37,29	181,9±3	60,16	41,01	43,33	37,90	36,77	130,6±4	50,47	36,39	34,35	33,06	54,6 ± 6,3	48,82
p-xylène	40,36	36,85	33,99	192,0±0,7	53,37	38,09	40,03	35,14	34,16	134,8±0,9	46,54	34,24	32,28	31,26	73,7 ± 1,5	34,82
o-xylène	33,29	30,96	28,61	321,8±6	42,44	31,18	32,41	29,13	28,70	225,2±5,8	36,09	29,39	27,26	26,21	101,7 ± 0,5	31,94
1-hexène	224,8	161,1	132,1	0,1	2342	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-hexyne	43,58	38,62	34,03	11,0±0,5	68,50	41,65	41,49	36,00	33,74	9,0±0,2	56,70	31,77	31,62	31,07	8,0 ± 0,1	31,83
1-heptyne	91,12	77,47	67,37	13,5±0,1	168,65	87,78	87,80	73,26	66,58	10,5±0,7	141,89	72,16	67,03	63,43	9,4 ± 0,6	73,14
2-butanone	3,83	3,57	3,66	250,2±28	3,94	3,78	3,95	3,51	3,65	163,0±27	4,06	2,98	3,12	3,12	91,7 ± 0,2	3,00
2-pentanone	8,86	8,20	8,19	274,0±25	9,72	8,65	8,60	7,92	8,24	161,2±20	10,66	7,60	7,94	8,03	111,2 ± 3,9	6,97
3-pentanone	9,33	8,59	8,52	233,9±21	10,41	9,01	9,32	8,27	8,49	157,2±18	9,94	7,47	8,27	8,30	101,2 ± 6,3	7,01
1,4-dioxane	2,05	1,96	1,95	1211,3±52	2,17	2,08	2,19	1,97	2,08	768,6±46	2,16	2,37	2,12	2,18	397,3 ± 6,2	1,84
Méthanol	1,32	1,31	1,20	490,2±49	1,50	1,26	1,19	1,22	1,16	344,8±32	1,36	1,25	1,12	1,04	202,7 ± 8,1	1,02
Ethanol	2,92	2,88	2,77	493,5±16	3,14	2,76	2,74	2,64	2,62	326,6±11	2,85	2,46	2,35	2,26	149,2 ± 4,9	2,51
1-propanol	5,73	5,61	5,13	610,3±56	6,83	5,28	5,27	5,04	4,97	421,8±47	5,60	4,67	4,33	4,14	179,1 ± 5,9	4,84
2-propanol	5,33	5,11	4,67	316,4±24	6,55	4,80	4,93	4,55	4,62	236,1±22	5,09	4,06	4,00	3,91	99,3 ± 4	4,60
2-methyl-1-propanol	10,93	10,41	9,92	611,1±2	12,58	9,69	9,83	9,25	8,95	384,7±3	10,72	8,07	7,53	7,19	154,4 ± 0,3	8,99
1-butanol	12,14	11,58	10,76	894,8±37	14,69	10,43	10,46	9,86	9,80	612,6±31	11,19	8,09	8,04	7,97	269,8 ± 1,7	8,13
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,69	0,75	0,63	1503,0±204	0,84	0,67	0,67	0,74	0,64	1083,3±186	0,70	0,64	0,69	0,59	479,2 ± 11	0,64
Ether diéthylique	27,54	23,11	20,77	4,1±0,4	45,48	28,60	26,84	22,52	22,01	3,5±0,3	38,83	-	-	-	-	-
Ether diisopropylique	122,82	87,89	72,34	0,5±0,5	1236,20	130,08	114,45	79,21	77,04	1,0±0,4	451,88	-	-	-	-	-
Chloroforme	4,58	4,37	3,82	79,0±12	6,28	4,51	4,75	4,40	4,07	64,1±11	5,37	5,13	4,47	4,09	31,7 ± 2	5,66
Dichlorométhane	2,08	2,01	1,79	61,1±7	2,62	2,20	2,27	2,13	1,99	48,9±6	2,50	2,50	2,36	2,20	25,8 ± 0,6	2,86
Tétrachlorométhane	38,04	31,20	27,07	10,7±0,8	79,68	33,46	34,97	29,53	26,49	11,2±0,7	51,75	29,24	27,46	26,00	10,8 ± 1,0	27,24
Acétonitrile	1,02	0,96	0,98	1060,6±93	1,02	1,03	1,05	0,98	1,01	712,0±102	1,02	1,07	1,01	1,02	395,1 ± 1	0,90
Nitrométhane	0,88	0,88	0,83	2710,2±150	0,96	0,91	0,92	0,89	0,89	1794,1±132	0,92	0,88	0,91	0,92	849,5 ± 1,4	0,87
1-nitropropane	4,37	4,30	4,09	1894,4±78	4,81	4,28	4,36	4,07	4,17	1219,4±111	4,45	3,97	4,01	4,01	544,7 ± 0,7	3,97
Thiophène	5,40	5,24	4,93	193,4±8	6,18	5,25	5,23	5,17	4,93	141,9±7,6	5,55	4,83	4,97	4,72	64,1 ± 0,2	6,02
Formaldéhyde	0,56	0,50	0,45	36,5±0,7	0,72	0,58	0,62	0,53	0,54	32,9±0,3	0,62	-	-	-	-	-
1-propanal	3,25	3,02	2,86	82,8±1,9	3,80	3,04	3,18	2,88	2,86	66,4±1,7	3,29	2,52	2,71	2,73	45,8 ± 0,2	2,47
1-butanal	6,86	6,38	6,02	107,2±1,7	8,23	6,44	6,77	6,04	6,03	82,2±1,5	7,23	5,39	5,60	5,60	53,5 ± 0,2	5,41

Tableau II.22 – γ^∞ de 38 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][PF₆] à 302,55, 312,65 et 332,75 K. a : Temps de rétention trop court.

Solutés	T = 302.55 K					T = 312.65 K					T = 332.75 K				
	γ^∞ non-corrigés		Valeurs corrigées			γ^∞ non-corrigés		Valeurs corrigées			γ^∞ non-corrigés		Valeurs corrigées		
	Taux de remplissage (%)					Taux de remplissage (%)					Taux de remplissage (%)				
	35,63	30,01	24,86	K_L	γ^∞	35,63	30,01	24,86	K_L	γ^∞	35,63	30,01	24,86	K_L	γ^∞
Heptane	612,59	166,75	a	-	-	589,94	159,36	a	-	-	a	a	a	-	-
2,2,4-Triméthylpentane	599,31	175,05	a	-	-	583,44	164,90	a	-	-	a	a	a	-	-
Octane	930,67	198,28	a	-	-	857,78	188,64	a	-	-	679,13	175,98	a	-	-
Nonane	1411	246,98	a	-	-	1324	237,08	a	-	-	1110	215,43	a	-	-
Décane	1669	245,21	a	-	-	1620	237,92	a	-	-	1491	223,51	a	-	-
Cyclohexane	234,56	92,14	a	-	-	202,72	83,58	a	-	-	a	a	a	-	-
Méthylcyclohexane	366,70	116,12	a	-	-	307,54	106,66	a	-	-	200,35	91,54	a	-	-
Cycloheptane	315,06	104,02	a	-	-	410,05	143,50	a	-	-	592,19	263,22	a	-	-
Benzène	6,87	6,27	6,23	132±3	6,66	6,53	5,97	5,85	87,1±2,6	6,61	5,94	5,46	5,40	45,6±2,9	5,89
Toluène	12,40	11,30	11,47	229±5	12,37	11,81	10,72	10,70	115±12	15,24	10,81	9,84	9,91	61,8±1,1	12,17
Ethylbenzène	26,24	22,83	24,01	288±2	27,31	24,76	21,75	22,57	175±3	26,98	22,30	19,79	20,78	77,7±3,4	24,22
m-xylène	24,28	21,55	22,73	354±9	26,75	23,07	20,40	21,31	223±3	25,03	20,79	18,35	19,34	96,0±4,7	22,28
p-xylène	22,10	19,52	20,44	352±12	25,16	21,18	18,83	19,39	248±4	21,39	19,39	17,25	17,88	96,1±1,0	21,43
o-xylène	18,44	16,85	17,44	587±16	21,09	17,54	16,11	16,56	345±10	19,94	16,21	14,72	15,52	160±1	16,29
1-hexyne	31,54	25,67	a	-	-	29,45	24,05	a	-	-	24,28	21,08	a	-	-
1-heptyne	61,49	47,35	a	-	-	57,92	44,47	a	-	-	47,93	38,63	a	-	-
2-butanone	1,38	1,38	1,32	609±4	1,41	1,43	1,43	1,37	357±8	1,47	1,50	1,49	1,45	154±3	1,43
2-pentanone	2,96	2,96	2,80	753±19	3,08	3,05	3,03	2,89	427±2	3,06	3,16	3,15	3,10	209±3	2,97
3-pentanone	3,17	3,14	3,02	645±13	3,29	3,23	3,20	3,10	382±2	3,26	3,33	3,34	3,28	184±5	3,09
1,4-dioxane	0,81	0,81	0,79	2856±13	0,80	0,86	0,87	0,84	1568±1	0,82	0,97	0,96	0,99	714±37	0,82
Méthanol	1,44	1,42	1,34	416±5	1,54	1,38	1,35	1,28	247±5	1,46	1,24	1,17	1,20	143±20	1,16
Ethanol	2,62	2,61	2,49	501±6	2,69	2,45	2,42	2,28	273±7	2,65	2,15	2,10	2,02	135±1	2,24
1-propanol	4,64	4,63	4,45	762±1	4,68	4,33	4,33	4,13	416±2	4,31	3,74	3,68	3,66	198±4	3,51
2-propanol	3,80	3,76	3,63	451±2	4,00	3,54	3,49	3,34	254±1	3,78	3,09	3,00	2,95	121±3	3,04
2-methyl-1-propanol	8,34	8,25	7,97	763±3	8,76	7,28	7,33	6,98	434±11	7,41	6,10	5,94	5,86	187±6	5,98
1-butanol	9,12	9,06	8,83	1208±2	9,46	7,99	8,03	7,73	676±10	8,00	6,49	6,40	6,48	302±12	5,84
Ether diéthylique	10,81	9,08	a	-	-	10,88	9,13	a	-	-	10,98	9,21	a	-	-
Ether diisopropylique	38,67	30,47	a	-	-	38,76	30,57	a	-	-	38,90	30,83	a	-	-
Chloroforme	4,91	4,45	4,35	88,7±1	4,87	4,83	4,40	4,25	45,4±8,1	6,42	4,63	4,23	4,16	30,4±3,3	4,74
Dichlorométhane	1,97	1,82	1,77	64,0±2	2,19	2,06	1,92	1,81	37,9±3,1	2,74	2,18	2,03	1,96	23,9±2,7	2,48
Tétrachlorométhane	33,60	24,09	a	-	-	30,46	22,43	a	-	-	24,42	19,14	a	-	-
Acétonitrile	0,55	0,56	0,54	1685±3	0,55	0,57	0,57	0,55	1049±59	0,59	0,58	0,59	0,58	548±30	0,52
Nitrométhane	0,68	0,73	0,68	3385±	0,67	0,67	0,71	0,67	2197±3	0,64	0,66	0,67	0,66	1016±36	0,58
1-nitropropane	2,25	2,38	2,28	3120±16	2,54	2,33	2,33	2,27	1845±41	2,49	2,25	2,27	2,26	838±1	2,07
Thiophène	4,22	4,03	4,05	229±3	4,48	4,07	3,91	3,86	152±11	4,45	3,82	3,64	3,69	85,9±9,6	3,60
Formaldéhyde	0,25	0,21	0,20	56,6±6,4	0,27	0,26	0,24	0,22	53,4±5,5	0,32	0,31	0,28	0,27	32,5±3,2	0,31
1-propanal	1,37	1,45	1,41	213±4	1,25	1,32	1,44	1,37	161±2	1,15	1,24	1,40	1,30	95,5±6,1	0,95
1-butanal	2,59	2,86	2,77	333±1	2,23	2,54	2,82	2,73	236±11	2,13	2,45	2,71	2,69	129±4	1,80

Tableau II.23 – γ^∞ pour 49 solutés dans le liquide ionique [EtOHMIM][Tf₂N] à 322,55, 332,55 et 342,85 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	322,55	332,55	342,85				298,15
Hexane	43,64	41,84	28,39	-3,40	2333,02	0,816	83,58
3-méthylpentane	38,46	34,82	26,02	-2,90	2121,91	0,921	68,06
Heptane	72,81	67,53	51,88	-1,39	1840,52	0,901	119,90
2,2,4-triméthylpentane	68,97	62,10	52,64	-0,31	1470,08	0,981	101,21
Octane	119,15	104,43	89,72	0,00	1544,41	0,998	177,01
Nonane	212,44	181,74	150,66	-0,44	1870,88	0,996	343,57
Décane	307,11	265,95	231,18	0,93	1547,16	1,000	454,80
Undécane	484,07	416,68	357,52	1,07	1650,55	1,000	736,80
Dodécane	710,18	618,42	538,67	1,90	1505,64	1,000	1042
Tridécane	1084	939,03	806,66	2,00	1609,10	0,999	1634
Tétradécane	1554	1356	1152	2,30	1631,47	0,996	2363
Méthylcyclopentane	25,49	22,71	21,87	0,63	837,57	0,926	31,14
Cyclohexane	25,10	22,89	21,24	0,39	911,41	0,998	31,56
Méthylcyclohexane	38,95	33,95	30,85	-0,28	1270,79	0,991	53,44
Cycloheptane	39,01	34,36	30,47	-0,51	1346,63	1,000	54,88
Benzène	2,12	2,08	2,05	0,21	173,95	1,000	2,21
Toluène	3,36	3,28	3,25	0,67	175,26	0,933	3,50
Ethylbenzène	5,62	5,48	5,37	0,96	246,79	0,997	5,98
m-xylène	5,61	5,44	5,34	0,91	262,53	0,986	5,98
p-xylène	5,57	5,44	5,29	0,83	286,71	0,995	6,00
o-xylène	4,83	4,78	4,72	1,20	122,19	0,990	4,98
1-hexène	21,43	19,61	18,95	0,98	670,72	0,943	25,19
1-hexyne	7,54	7,12	6,83	0,36	534,45	0,992	8,61
1-heptyne	12,18	11,66	10,96	0,71	577,61	0,988	14,15
2-butanone	0,57	0,54	0,51	-2,56	647,88	0,988	0,68
2-pentanone	1,00	1,04	1,05	0,83	-265,89	0,911	0,94
3-pentanone	0,99	1,03	1,06	1,11	-360,46	0,955	0,91
1,4-dioxane	0,59	0,62	0,63	0,65	-378,31	0,983	0,54
Méthanol	0,89	0,85	0,80	-1,97	597,46	0,997	1,04
Ethanol	1,23	1,21	1,20	-0,22	135,93	0,958	1,27
1-propanol	2,60	2,53	2,51	0,34	197,31	0,945	2,72
2-propanol	1,46	1,40	1,33	-1,24	523,76	0,996	1,67
2-methyl-1-propanol	2,38	2,21	2,06	-1,56	781,75	0,999	2,90
1-butanol	2,49	2,36	2,16	-1,48	775,19	0,973	3,05
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,54	0,54	0,56	-0,17	-143,29	0,653	0,52
Ether diéthylique	2,86	2,81	2,75	0,37	221,18	0,990	3,03
Ether diisopropylique	7,13	7,13	7,12	1,95	5,41	0,934	7,14
Chloroforme	1,89	1,88	1,86	0,34	94,48	0,981	1,94
Dichlorométhane	1,26	1,25	1,25	0,13	32,40	0,996	1,27
Tétrachlorométhane	6,96	6,41	5,82	-1,07	971,96	0,998	8,93
Acétonitrile	0,49	0,48	0,48	-0,86	46,76	0,791	0,49
Nitrométhane	0,64	0,64	0,64	-0,46	2,22	0,002	0,64
1-nitropropane	1,14	1,13	1,12	-0,22	115,56	0,996	1,18
Triéthylamine	4,86	4,53	4,28	-0,59	699,05	0,997	5,79
Pyridine	0,28	0,62	1,44	26,28	-8890,07	0,999	0,03
Thiophène	1,77	1,77	1,71	0,04	174,15	0,804	1,86
Formaldéhyde	0,14	0,16	0,26	8,46	-3388,42	0,884	0,05
1-propanal	0,72	0,72	0,71	-0,69	119,10	0,596	0,75
1-butanal	1,11	1,11	1,11	0,10	3,02	0,093	1,11

Tableau II.24 – γ^∞ pour 39 solutés dans le liquide ionique [THC₁₄P][Tf₂N] à 302,45, 322,35 et 342,45 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	302,45	322,35	342,45				298,15
Hexane	1,09	1,04	1,01	-0,55	191,53	0,989	1,09
3-méthylpentane	1,04	0,98	0,94	-0,81	254,97	0,994	1,05
Heptane	1,27	1,22	1,19	-0,29	159,70	0,995	1,28
Octane	1,48	1,42	1,40	-0,12	155,81	0,980	1,49
Nonane	1,87	1,80	1,74	-0,02	195,51	1,000	1,89
Décane	1,97	1,89	1,84	0,11	170,25	0,995	1,98
Undécane	2,32	2,18	2,10	0,00	253,51	0,993	2,34
Méthylcyclopentane	0,85	0,80	0,77	-0,97	244,03	0,997	0,86
Cyclohexane	0,83	0,78	0,75	-1,10	275,53	0,994	0,84
Méthylcyclohexane	0,92	0,89	0,86	-0,68	182,22	0,994	0,93
Cycloheptane	0,83	1,81	3,59	12,37	-3799,04	1,000	0,69
Benzène	0,39	0,39	0,39	-0,88	-17,84	0,983	0,39
Toluène	0,46	0,46	0,47	-0,54	-71,06	0,996	0,46
Ethylbenzène	0,54	0,57	0,59	0,15	-233,60	0,988	0,53
1-hexène	0,91	0,87	0,85	-0,74	194,84	0,976	0,92
1-hexyne	0,70	0,69	0,67	-0,74	115,42	0,999	0,71
1-heptyne	0,77	0,78	0,80	0,03	-90,02	0,972	0,76
2-butanone	0,28	0,27	0,23	-2,99	526,29	0,862	0,29
2-pentanone	0,31	0,32	0,33	-0,42	-230,93	0,995	0,30
1,4-dioxane	0,51	0,49	0,48	-1,32	197,42	0,972	0,52
Méthanol	1,29	0,98	0,86	-3,27	1061,84	0,971	1,33
Ethanol	1,56	1,23	1,01	-3,26	1119,29	0,999	1,64
1-propanol	1,53	1,21	1,00	-3,23	1105,39	1,000	1,61
2-propanol	1,55	1,22	0,99	-3,39	1158,34	1,000	1,64
2-méthyl-1-propanol	1,49	1,15	0,95	-3,41	1149,05	0,997	1,56
1-butanol	1,62	1,26	1,04	-3,28	1136,18	0,997	1,70
Ether diéthylique	0,62	0,59	0,57	-1,13	195,94	0,987	0,62
Ether diisopropylique	0,93	0,90	0,87	-0,61	162,61	0,992	0,94
Chloroforme	0,29	0,31	0,32	-0,50	-219,99	0,996	0,29
Dichlorométhane	0,23	0,25	0,27	-0,08	-417,91	0,991	0,23
Tétrachlorométhane	0,55	0,55	0,55	-0,58	-5,34	0,909	0,55
Acétonitrile	0,56	0,50	0,46	-2,26	503,90	0,999	0,57
Nitrométhane	0,77	0,64	0,58	-2,82	771,67	0,986	0,80
1-nitropropane	2,19	1,62	1,35	-3,40	1259,49	0,991	2,29
Pyridine	0,52	0,41	0,34	-4,43	1142,22	0,999	0,55
Thiophène	0,42	0,40	0,38	-1,77	273,07	0,980	0,43
Formaldéhyde	0,06	0,06	0,07	-1,36	-449,74	0,999	0,06
1-propanal	0,35	0,33	0,31	-2,14	331,62	1,000	0,36
1-butanal	0,38	0,36	0,35	-1,55	172,04	0,975	0,38

Tableau II.25 – Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [TMHN][Tf₂N] à 322,65, 343,85 et 352,65 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	322,65	343,85	352,65				298,15
Hexane	9,81	9,02	8,43	1,05	397,77	0,990	10,83
3-méthylpentane	8,65	8,09	6,81	1,06	352,60	1,000	9,46
Heptane	13,54	12,30	11,28	1,10	486,18	0,999	15,31
2,2,4-triméthylpentane	13,08	12,08	11,20	1,36	389,95	0,996	14,43
Octane	18,99	16,78	15,49	1,06	607,81	0,996	22,13
Nonane	28,87	24,59	22,83	0,88	800,54	0,998	35,34
Décane	36,81	30,98	29,27	0,98	845,27	0,996	45,54
Undécane	51,18	41,95	39,50	0,91	976,49	0,996	65,46
Dodécane	68,15	55,84	52,72	1,19	977,74	0,996	87,19
Tridécane	100,48	76,23	71,32	0,50	1323,64	0,992	140,05
Tétradécane	158,78	101,16	98,12	-0,94	1934,05	0,955	255,33
Cyclohexane	6,60	5,90	5,73	0,21	540,97	0,995	7,56
Méthylcyclohexane	8,67	7,78	7,54	0,49	539,34	0,997	9,94
Cycloheptane	14,34	33,34	43,43	15,83	-4246,50	0,998	4,90
Benzène	0,99	0,99	1,00	0,06	-21,22	0,976	0,98
Toluène	1,31	1,33	1,35	0,62	-114,47	0,931	1,27
Ethylbenzène	1,86	1,91	1,97	1,23	-198,08	0,925	1,76
m-xylène	1,80	1,82	1,84	0,81	-70,62	0,946	1,77
p-xylène	1,82	1,82	1,82	0,61	-2,14	0,984	1,82
o-xylène	1,66	1,69	1,72	0,92	-134,50	0,932	1,60
1-hexène	5,80	5,56	5,38	0,91	274,05	0,975	6,24
1-hexyne	2,62	2,56	2,51	0,47	160,29	0,971	2,74
1-heptyne	3,57	3,49	3,49	0,99	91,37	0,971	3,65
2-butanone	0,42	0,37	0,35	-2,99	685,28	0,989	0,50
2-pentanone	0,61	0,64	0,66	0,40	-288,40	0,946	0,57
3-pentanone	0,56	0,60	0,64	0,79	-441,90	0,955	0,50
1,4-dioxane	0,64	0,66	0,68	0,17	-198,56	0,923	0,61
Méthanol	1,16	0,97	0,96	-2,26	775,48	0,960	1,40
Ethanol	2,41	1,28	1,21	-7,63	2737,54	0,961	4,72
1-propanol	1,83	1,51	1,41	-2,45	986,11	0,999	2,35
2-propanol	1,68	1,39	1,33	-2,35	925,34	0,995	2,13
2-methyl-1-propanol	2,10	1,71	1,63	-2,30	979,13	0,993	2,68
1-butanol	2,25	1,83	1,74	-2,29	1000,95	0,994	2,90
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,41	0,40	0,39	-1,45	184,63	0,963	0,43
Ether diéthylique	1,52	1,91	1,94	3,47	-982,97	0,954	1,19
Ether diisopropylique	3,20	4,02	4,11	4,28	-1003,09	0,964	2,50
Chloroforme	0,89	0,93	0,97	0,80	-295,21	0,950	0,82
Dichlorométhane	0,68	0,73	0,76	0,91	-418,86	0,990	0,61
Tétrachlorométhane	2,42	2,39	2,37	0,61	88,58	0,987	2,48
Acétonitrile	0,49	0,46	0,46	-1,40	218,43	0,923	0,51
Nitrométhane	0,98	0,57	0,57	-6,90	2209,86	0,928	1,67
1-nitropropane	0,70	0,68	0,67	-0,80	142,75	0,999	0,72
Triéthylamine	5,24	5,13	5,04	1,23	138,31	0,965	5,43
Pyridine	0,34	0,59	0,61	6,31	-2381,00	0,951	0,19
Thiophène	0,92	0,92	0,92	-0,11	9,03	0,965	0,92
Formaldéhyde	0,23	0,27	0,31	2,04	-1136,93	0,971	0,17
1-propanal	0,51	0,51	0,50	-0,74	21,66	1,000	0,51
1-butanal	0,66	0,66	0,66	-0,44	6,36	0,841	0,66
Acétate d'éthyle	0,72	0,75	0,78	0,49	-265,44	0,943	0,67
Tétrahydrofurane	0,69	0,75	0,81	1,46	-595,03	0,975	0,59

Tableau II.26 – γ^∞ pour 49 solutés dans le liquide ionique [EMIM][DCA] à 322,65, 332,85 et 343,15 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	322,65	332,85	343,15				298,15
Hexane	111,41	99,57	85,84	0,31	1424,31	0,989	161,32
3-méthylpentane	93,69	87,16	73,72	0,51	1305,05	0,939	132,84
Heptane	183,33	159,25	146,46	1,38	1233,23	0,985	249,06
2,2,4-triméthylpentane	201,73	180,03	169,54	2,34	955,51	0,977	255,39
Octane	289,70	259,84	231,49	1,87	1227,13	0,998	396,98
Nonane	498,48	445,71	381,78	1,71	1456,74	0,987	728,62
Décane	698,76	626,81	549,41	2,48	1314,41	0,994	981,73
Undécane	1034	925,88	816,97	2,96	1286,04	0,996	1440
Dodécane	1411	1288	1162	3,97	1060,90	0,997	1854
Tridécane	1943	1784	1604	4,33	1046,70	0,992	2548
Tétradécane	2497	2332	2108	4,97	923,71	0,982	3179
Méthylcyclopentane	50,31	46,54	36,62	-1,40	1726,44	0,907	80,30
Cyclohexane	46,01	42,10	37,34	0,30	1140,41	0,988	61,91
Méthylcyclohexane	73,88	67,12	63,11	1,62	865,51	0,990	91,69
Cycloheptane	127,53	169,25	251,18	16,30	-3701,89	0,986	48,58
Benzène	2,57	2,56	2,56	0,89	16,12	0,982	2,58
Toluène	4,22	4,21	4,21	1,39	15,13	1,000	4,23
Ethylbenzène	7,43	7,38	7,36	1,85	51,21	0,912	7,52
m-xylène	7,40	7,37	7,35	1,90	33,42	0,991	7,46
p-xylène	6,93	6,90	6,87	1,78	49,45	0,991	7,02
o-xylène	5,86	5,80	5,74	1,43	109,69	0,996	6,03
1-hexène	43,62	41,65	38,79	1,79	640,86	0,979	51,60
1-hexyne	8,70	8,47	8,52	1,07	355,18	0,984	9,55
1-heptyne	14,54	14,30	14,22	2,14	173,38	1,000	15,19
2-butanone	1,59	1,46	1,35	-2,32	897,73	1,000	2,00
2-pentanone	2,92	2,93	2,94	1,16	-27,55	0,969	2,90
3-pentanone	2,81	2,84	2,87	1,42	-124,63	0,982	2,72
1,4-dioxane	1,25	1,24	1,23	-0,01	74,51	0,998	1,27
Méthanol	0,44	0,42	0,42	-1,53	224,67	0,895	0,46
Ethanol	0,78	0,77	0,76	-0,70	147,24	0,985	0,81
1-propanol	1,07	1,01	0,98	-1,38	465,87	0,987	1,20
2-propanol	1,20	1,14	1,10	-1,25	460,87	0,992	1,35
2-methyl-1-propanol	1,48	1,40	1,35	-1,15	495,90	0,988	1,67
1-butanol	1,59	1,47	1,43	-1,40	598,00	0,963	1,84
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,10	0,11	0,11	-0,76	-486,62	0,869	0,09
Ether diéthylique	9,88	9,71	9,49	1,62	216,14	0,986	10,45
Ether diisopropylique	32,11	31,80	31,12	2,95	169,31	0,944	33,59
Chloroforme	0,76	0,81	0,87	2,11	-769,84	1,000	0,62
Dichlorométhane	0,67	0,73	0,79	2,31	-874,59	1,000	0,54
Tétrachlorométhane	4,49	4,61	4,76	2,47	-312,71	0,995	4,14
Acétonitrile	0,80	0,79	0,79	-0,35	38,93	0,994	0,80
Nitrométhane	0,66	0,67	0,67	-0,10	-100,84	0,986	0,64
1-nitropropane	1,51	1,51	1,51	0,44	-7,69	0,956	1,51
Triéthylamine	36,18	35,75	34,97	3,01	185,63	0,964	38,00
Pyridine	1,00	1,05	1,08	1,34	-432,13	0,994	0,90
Thiophène	1,60	1,56	1,55	-0,12	190,65	0,939	1,68
Formaldéhyde	0,32	0,35	0,37	1,47	-841,19	1,000	0,26
1-propanal	1,40	1,39	1,39	0,14	62,80	0,960	1,42
1-butanal	2,23	2,22	2,22	0,69	36,12	0,967	2,25

Tableau II.27 – Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [CNMIM][DCA] à 312,75, 322,55 et 332,55 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	312,75	322,55	332,55				298,15
Hexane	255,25	240,87	212,69	2,50	955,67	0,953	299,87
3-méthylpentane	204,65	181,90	160,71	1,26	1269,32	0,999	250,09
Heptane	590,88	429,27	286,94	-5,72	3790,80	0,994	1087
2,2,4-triméthylpentane	529,55	443,97	294,38	-3,52	3075,37	0,944	892,31
Octane	736,63	639,12	501,59	0,18	2014,74	0,974	1028
Nonane	1221	1088	938,87	2,71	1378,50	0,993	1524
Décane	1635	1445	1377	4,49	904,71	0,945	1861
Undécane	2290	2039	1919	4,76	928,90	0,972	2626
Dodécane	2847	2571	2143	3,20	1490,03	0,970	3646
Tridécane	3602	3276	3196	6,16	630,22	0,903	3932
Méthylcyclopentane	110,72	94,77	83,97	0,05	1453,54	0,996	138,37
Cyclohexane	100,70	86,40	73,46	-0,68	1655,93	0,999	130,84
Méthylcyclohexane	177,87	151,09	133,57	0,36	1506,00	0,995	223,93
Cycloheptane	146,05	128,03	113,70	0,78	1315,71	1,000	179,23
Benzène	4,56	4,48	4,42	1,00	163,10	0,997	4,68
Toluène	8,12	8,00	7,87	1,58	160,75	0,999	8,33
Ethylbenzène	15,84	15,61	15,37	2,26	155,67	0,999	16,23
m-xylène	15,63	15,27	14,86	1,91	263,55	0,997	16,30
p-xylène	14,50	14,31	14,05	2,15	165,19	0,988	14,89
o-xylène	11,85	11,69	11,57	2,07	124,06	0,997	12,07
1-hexène	91,46	80,09	75,32	1,24	1022,21	0,961	106,16
1-hexyne	18,31	17,45	16,77	1,43	462,56	0,998	19,67
1-heptyne	33,99	32,55	31,52	2,26	396,55	0,994	36,11
2-butanone	2,56	2,43	2,21	-1,50	766,35	0,970	2,91
2-pentanone	5,10	5,06	5,02	1,36	84,72	0,998	5,17
3-pentanone	4,84	4,83	4,82	1,53	13,58	0,873	4,85
1,4-dioxane	1,56	1,59	1,62	1,09	-202,56	0,999	1,51
Méthanol	0,59	0,59	0,58	-0,89	115,31	0,809	0,61
Ethanol	1,27	1,23	1,11	-2,03	711,65	0,921	1,44
1-propanol	1,97	1,92	1,89	-0,08	236,07	0,979	2,05
2-propanol	2,27	2,13	2,02	-1,11	602,84	0,996	2,49
2-méthyl-1-propanol	3,23	2,99	2,82	-1,13	718,58	0,997	3,61
1-butanol	2,89	2,74	2,46	-1,64	848,20	0,960	3,33
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,19	0,21	0,20	-0,55	-335,62	0,425	0,19
Ether diéthylique	16,94	15,93	15,16	0,96	585,48	0,997	18,54
Ether diisopropylique	68,77	62,51	58,26	1,44	871,39	0,994	78,54
Chloroforme	1,41	1,48	1,57	2,15	-566,19	0,997	1,29
Dichlorométhane	0,94	1,02	1,11	2,64	-843,43	1,000	0,83
Tétrachlorométhane	10,16	10,15	10,12	2,25	20,36	0,938	10,19
Acétonitrile	0,94	0,94	0,96	0,15	-65,26	0,752	0,93
Nitrométhane	0,78	0,78	0,80	0,26	-161,49	0,981	0,76
1-nitropropane	2,37	2,30	2,30	0,34	163,33	0,704	2,42
Pyridine	1,53	1,55	1,58	0,87	-139,28	0,987	1,50
Thiophène	2,44	2,43	2,43	0,81	26,59	1,000	2,45
Formaldéhyde	0,27	0,43	0,52	10,08	-3552,30	0,953	0,16
1-propanal	2,02	1,94	1,89	-0,40	344,30	0,990	2,13
1-butanal	3,52	3,51	3,49	1,12	43,49	0,902	3,55

Tableau II.28 – γ^∞ Coefficients d'activité à dilution infinie pour 51 solutés dans le liquide ionique [(CH₃O)₂IM][Tf₂N] à 312,45, 323,15 et 332,70 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	312,45	323,15	332,70				298,15
Hexane	44,89	36,03	32,19	-1,71	1718,05	0,982	57,75
3-méthylpentane	39,04	35,20	28,73	-1,29	1554,96	0,946	50,53
Heptane	76,55	72,38	62,72	1,13	1007,39	0,913	90,78
2,2,4-triméthylpentane	71,22	69,04	59,17	1,31	930,25	0,836	83,91
Octane	127,18	116,58	94,12	0,00	1522,29	0,918	164,45
Nonane	231,38	211,27	162,07	-0,27	1796,65	0,897	314,51
Décane	339,55	305,42	238,18	0,11	1794,19	0,924	459,16
Undécane	551,18	482,89	392,25	0,79	1730,36	0,969	730,47
Dodécane	781,20	717,33	599,00	2,37	1345,46	0,937	977,80
Tridécane	1409	1216	935,58	0,62	2079,65	0,956	1984
Tétradécane	1913	1654	1368	2,10	1708,84	0,984	2515
Méthylcyclopentane	25,42	22,49	18,88	-1,60	1515,98	0,977	32,47
Cyclohexane	25,84	22,74	19,38	-1,44	1468,04	0,987	32,66
Méthylcyclohexane	39,76	34,25	30,31	-0,78	1393,29	1,000	49,22
Cycloheptane	55,35	73,23	92,28	12,42	-2625,02	1,000	37,01
Benzène	2,16	2,09	2,03	-0,25	319,89	1,000	2,27
Toluène	3,33	3,15	3,10	0,04	363,22	0,938	3,50
Ethylbenzène	5,62	5,24	5,21	0,44	398,28	0,830	5,92
m-xylène	5,37	4,99	4,88	0,08	496,59	0,936	5,76
p-xylène	5,38	4,99	4,88	0,05	509,02	0,937	5,78
o-xylène	4,77	4,40	4,31	-0,13	527,67	0,928	5,13
1-hexène	21,35	19,37	17,70	-0,01	959,14	0,999	24,77
1-hexyne	6,71	6,34	6,12	0,37	477,72	0,992	7,21
1-heptyne	10,86	10,18	9,79	0,67	536,50	0,991	11,76
2-butanone	0,54	0,51	0,49	-2,07	455,83	0,999	0,58
2-pentanone	0,85	0,90	0,94	1,53	-528,45	1,000	0,78
3-pentanone	0,88	0,88	0,94	0,90	-324,29	0,804	0,83
1,4-dioxane	0,45	0,51	0,54	2,18	-925,39	0,976	0,40
Méthanol	1,10	1,06	0,99	-1,60	532,88	0,960	1,20
Ethanol	1,65	1,53	1,43	-1,85	735,87	1,000	1,85
1-propanol	2,47	2,15	2,02	-2,43	1038,68	0,966	2,87
2-propanol	1,98	1,88	1,74	-1,45	667,89	0,971	2,21
2-methyl-1-propanol	3,41	2,86	2,66	-2,91	1287,39	0,965	4,10
1-butanol	3,65	3,15	2,85	-2,81	1280,58	0,996	4,42
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,57	0,53	0,52	-2,21	514,53	0,959	0,62
Ether diéthylique	2,74	2,77	2,78	1,21	-63,76	0,858	2,72
Ether diisopropylique	7,45	7,28	7,31	1,70	96,02	0,590	7,53
Chloroforme	1,70	1,66	1,66	0,14	122,60	0,781	1,73
Dichlorométhane	1,01	1,04	1,06	0,72	-219,87	0,999	0,98
Tétrachlorométhane	6,03	5,67	4,94	-1,43	1013,33	0,930	7,15
Acétonitrile	0,42	0,41	0,42	-0,71	-52,24	0,047	0,41
Nitrométhane	0,55	0,52	0,53	-1,11	153,35	0,442	0,55
1-nitropropane	14,20	0,91	0,91	-44,14	14500,41	0,793	89,89
Triéthylamine	4,36	4,34	4,32	1,31	52,33	0,998	4,40
Pyridine	0,73	0,62	0,50	-6,58	1964,31	0,986	1,01
Thiophène	1,83	1,80	1,76	0,00	189,60	0,972	1,88
Formaldéhyde	0,11	0,11	0,12	-0,28	-608,76	0,951	0,10
1-propanal	0,58	0,55	0,51	-2,64	657,01	0,978	0,65
1-butanal	0,94	0,87	0,82	-2,25	682,16	1,000	1,04

Tableau II.29 – γ^∞ pour 51 solutés dans le liquide ionique $[(C_2H_5OCH_2)MIM][Tf_2N]$ à 332,65, 342,75 et 353,15 K.

Solutés	γ^∞ expérimentaux			A	B(K)	R ²	γ^∞ calculé
	T /K						T/K
	332,65	342,75	353,15				298,15
Hexane	18,30	16,34	15,32	-0,17	1020,02	0,978	25,90
3-méthylpentane	15,80	14,62	13,37	-0,12	958,32	0,997	22,11
Heptane	28,38	26,18	23,02	-0,25	1198,22	0,980	43,42
2,2,4-triméthylpentane	27,40	24,91	22,94	0,25	1017,47	0,999	38,97
Octane	43,63	38,91	34,67	-0,19	1318,32	1,000	69,07
Nonane	72,21	62,69	54,95	-0,43	1565,21	1,000	124,36
Décane	100,09	86,65	75,78	-0,19	1594,22	1,000	174,10
Undécane	150,07	128,36	109,41	-0,43	1810,67	1,000	282,12
Dodécane	218,00	186,21	157,15	-0,25	1875,10	0,999	419,70
Tridécane	316,50	275,09	229,14	0,20	1849,59	0,993	606,98
Tétradécane	462,00	391,50	325,31	0,10	2009,45	0,998	933,24
Méthylcyclopentane	11,02	10,24	7,85	-3,39	1937,57	0,898	22,34
Cyclohexane	11,00	10,06	9,36	-0,40	929,24	0,997	15,17
Méthylcyclohexane	15,77	14,37	13,15	-0,37	1040,41	1,000	22,64
Cycloheptane	15,62	14,24	13,07	-0,32	1020,44	1,000	22,26
Benzène	1,18	1,19	1,16	-0,11	94,25	0,512	1,23
Toluène	1,76	1,78	1,77	0,67	-35,60	0,516	1,74
Ethylbenzène	2,74	2,74	2,69	0,74	90,34	0,689	2,83
m-xylène	2,75	2,75	2,73	0,87	48,26	0,731	2,80
p-xylène	2,74	2,72	2,65	0,44	190,94	0,876	2,93
o-xylène	2,44	2,45	2,45	0,98	-30,09	0,464	2,41
1-hexène	9,76	9,17	8,75	0,38	629,04	0,995	12,12
1-hexyne	3,51	3,45	3,36	0,50	253,16	0,990	3,84
1-heptyne	5,33	5,10	5,03	0,67	331,25	0,920	5,95
2-butanone	0,49	0,45	0,42	-3,34	874,41	0,999	0,66
2-pentanone	0,86	0,86	0,87	0,02	-58,56	0,998	0,84
3-pentanone	0,83	0,85	0,86	0,46	-214,15	1,000	0,77
1,4-dioxane	0,60	0,61	0,62	-0,03	-157,55	0,997	0,57
Tétrahydrofurane	0,79	0,80	0,79	-0,03	-157,55	0,997	0,77
Méthanol	1,05	0,97	0,84	-3,71	1253,00	0,971	1,636
Ethanol	1,43	1,32	1,22	-2,36	903,06	1,000	1,957
1-propanol	1,79	1,62	1,46	-2,86	1143,64	0,999	2,662
2-propanol	1,64	1,51	1,38	-2,54	1010,43	1,000	2,338
2-méthyl-1-propanol	2,18	1,99	1,79	-2,64	1136,67	0,998	3,245
1-butanol	2,34	2,11	1,90	-2,77	1204,66	1,000	3,560
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,38	0,37	0,35	-2,73	591,07	0,971	0,473
Ether diéthylique	2,41	2,31	2,35	0,45	140,34	0,337	2,505
Ether diisopropylique	5,78	5,70	5,41	0,63	377,37	0,908	6,635
Chloroforme	0,98	1,01	1,02	0,61	-205,95	0,966	0,918
Dichlorométhane	0,72	0,75	0,76	0,70	-341,38	0,971	0,640
Tétrachlorométhane	3,03	2,99	2,92	0,43	225,26	0,979	3,285
Acétonitrile	0,44	0,44	0,44	-0,99	60,91	0,599	0,454
Nitrométhane	0,49	0,49	0,48	-1,12	135,11	0,884	0,516
1-nitropropane	0,75	0,75	0,74	-0,46	57,17	0,700	0,762
Triéthylamine	9,31	8,73	6,89	-2,91	1719,71	0,896	17,426
Pyridine	0,58	0,58	0,59	-0,38	-56,59	0,627	0,568
Thiophène	1,01	1,02	1,01	0,00	4,60	0,012	1,015
Formaldéhyde	0,07	0,08	0,09	0,73	-1125,57	0,989	0,048
1-propanal	0,31	0,32	0,28	-2,83	561,74	0,490	0,387
1-butanal	0,28	0,31	0,33	1,83	-1034,36	0,989	0,193
Acétate d'éthyle	0,91	0,92	0,93	0,26	-118,92	0,924	0,872
Acétate de butyle	1,78	1,79	1,78	0,59	-3,17	0,009	1,777

II.6.4 Valeurs des paramètres LSER des solutés

Tableau II.30: Valeurs des paramètres LSER pour 52 sondes.

Soluté	E	S	A	B	L
Hexane	0	0	0	0	2,668
3-méthylpentane	0	0	0	0	2,581
Heptane	0	0	0	0	3,173
2,2,4-triméthylpentane	0	0	0	0	3,106
Octane	0	0	0	0	3,677
Nonane	0	0	0	0	4,182
Décane	0	0	0	0	4,686
Undécane	0	0	0	0	5,191
Dodécane	0	0	0	0	5,696
Tridécane	0	0	0	0	6,2
Tétradécane	0	0	0	0	6,705
Méthylcyclopentane	0,225	0,1	0	0	2,816
Cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964
Méthylcyclohexane	0,244	0,1	0	0	3,323
Cycloheptane	0,35	0,1	0	0	3,704
Benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768
Toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Ethylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	3,839
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	3,839
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	3,939
1-hexène	0,078	0,08	0	0,07	2,572
1-hexyne	0,166	0,23	0,12	0,1	2,51
1-heptyne	0,16	0,23	0,12	0,1	3
2-butanone	0,166	0,7	0	0,51	2,287
2-pentanone	0,143	0,68	0	0,51	2,755
3-pentanone	0,154	0,66	0	0,51	2,811
1,4-dioxane	0,329	0,75	0	0,64	2,892
Méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97
Ethanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764
2-methyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601
2,2,2-Trifluoroéthanol	0,015	0,6	0,57	0,25	1,224
Ether diéthylique	0,041	0,25	0	0,45	2,015
Ether diisopropylique	0	0,19	0	0,41	2,482
Chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48
Dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019
Tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	2,833

Suite du tableau page suivante.

Soluté	E	S	A	B	L
Acétonitrile	0,237	0,90	0,07	0,32	1,739
Nitrométhane	0,313	0,95	0,06	0,31	1,892
1-nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	2,894
Triéthylamine	0,101	0,15	0	0,79	3,04
Pyridine	0,631	0,84	0	0,52	3,022
Thiophène	0,687	0,57	0	0,15	2,819
Formaldéhyde	0,22	0,73	0	0,33	0,73
1-propanal	0,196	0,65	0	0,45	1,815
1-butanal	0,187	0,65	0	0,45	2,27
Acétate d'éthyle	0,106	0,62	0	0,45	2,314
Acétate de butyle	0,071	0,6	0	0,45	3,353
Tétrahydrofurane	0,289	0,52	0	0,48	2,636

II.6.5 Prédiction des $\log K_L$ de 99 composés organiques dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER

Tableau II.31: Prédiction des $\log K_L$ à 298,15 K de 99 solutés dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER.

Soluté	E	S	A	B	L	$\log K_{L,\text{exp}}$	$\log K_{L,\text{pred}}$
1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate							
n-pentane	0	0	0	0	2,162	0,742	0,667
n-hexane	0	0	0	0	2,668	1,198	1,012
n-heptane	0	0	0	0	3,13	1,588	1,328
n-octane	0	0	0	0	3,677	1,958	1,701
n-nonane	0	0	0	0	4,182	2,346	2,046
n-décane	0	0	0	0	4,686	2,651	2,391
cyclopentane	0,263	0,1	0	0	2,477	1,321	1,187
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964	1,694	1,528
cycloheptane	0,35	0,1	0	0	3,704	2,124	2,041
cyclooctane	0,413	0,1	0	0	4,329	2,734	2,479
benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768	2,828	2,596
toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325	3,173	2,974
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778	3,417	3,264
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	3,839	3,515	3,338
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	3,839	3,498	3,336
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	3,939	3,689	3,517
1-pentène	0,093	0,08	0	0,07	2,047	1,054	0,842
1-hexène	0,078	0,08	0	0,07	2,572	1,481	1,198
1-heptène	0,092	0,08	0	0,07	3,063	1,853	1,536
1-octène	0,094	0,08	0	0,07	3,568	2,204	1,882
1-pentyne	0,172	0,23	0,12	0,12	2,01	1,934	1,724
1-hexyne	0,166	0,22	0,1	0,12	2,51	2,32	1,958
1-heptyne	0,16	0,23	0,09	0,1	3	2,646	2,269
1-octyne	0,155	0,22	0,09	0,1	3,521	2,983	2,598
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97	3,024	2,978
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485	3,197	3,036
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031	3,552	3,407
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601	3,965	3,794
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	2,819	3,036	2,778
eau	0	0,45	0,82	0,35	0,26	3,712	3,986
tétrahydrofurane	0,289	0,52	0	0,48	2,636	2,705	2,598
méthyl-tert-butyl-éther	0,024	0,21	0	0,59	2,372	1,974	1,618
1-hexadécyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate							
n-hexane	0	0	0	0	2,668	2,334	2,136
n-heptane	0	0	0	0	3,13	2,797	2,514
n-octane	0	0	0	0	3,677	3,296	2,962

Suite du tableau page suivante.

Soluté	E	S	A	B	L	$\log K_{L,\text{exp}}$	$\log K_{L,\text{pred}}$
n-nonane	0	0	0	0	4,182	3,854	3,375
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964	2,628	2,488
benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768	2,974	2,852
toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325	3,431	3,307
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778	3,81	3,679
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	3,839	3,907	3,748
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	3,839	3,891	3,747
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	3,939	4,037	3,868
1-hexène	0,078	0,08	0	0,07	2,572	2,325	2,201
1-hexyne	0,166	0,22	0,1	0,12	2,51	2,612	2,57
1-heptyne	0,16	0,23	0,09	0,1	3	2,947	2,935
2-butanone	0,166	0,7	0	0,51	2,287	2,827	2,941
2-pentanone	0,143	0,68	0	0,51	2,755	3,196	3,305
1,4-dioxane	0,329	0,75	0	0,64	2,892	3,311	3,618
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97	2,581	2,65
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485	2,83	2,916
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031	3,231	3,362
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764	2,954	3,07
2-méthyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413	3,54	3,647
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601	3,751	3,827
éther diéthylique	0,041	0,25	0	0,45	2,015	1,862	2,26
chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48	2,903	2,823
dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019	2,466	2,42
tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	2,833	2,728	2,636
acétonitrile	0,237	0,9	0,07	0,32	1,739	2,96	2,657
1-nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	2,894	3,5	3,466
pyridine	0,631	0,84	0	0,52	3,022	3,595	3,708
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	2,819	2,951	2,952
1-éthanol-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate							
n-heptane	0	0	0	0	3,173	0,553	0,748
2,2,4-triméthylpentane	0	0	0	0	3,106	0,533	0,714
n-octane	0	0	0	0	3,677	0,862	1,005
n-nonane	0	0	0	0	4,182	1,228	1,263
n-décane	0	0	0	0	4,686	1,624	1,52
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	2,964	0,621	0,905
méthylcyclohexane	0,244	0,1	0	0	3,323	0,723	1,1
cycloheptane	0,35	0,1	0	0	3,704	1,068	1,274
benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,768	2,18	2,206
toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325	2,442	2,491
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778	2,564	2,696
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	3,839	2,685	2,766
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	3,839	2,696	2,767
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	3,939	2,909	2,937

Suite du tableau page suivante.

CHAPITRE II. ETUDE DES INTERACTIONS {COMPOSÉS ORGANIQUES + LIQUIDES IONIQUES}

Soluté	E	S	A	B	L	$\log K_{L,\text{exp}}$	$\log K_{L,\text{pred}}$
1-hexyne	0,166	0,23	0,12	0,1	2,51	1,373	1,51
1-heptyne	0,16	0,23	0,12	0,1	3	1,571	1,761
2-butanone	0,166	0,7	0	0,51	2,287	2,875	2,917
2-pentanone	0,143	0,68	0	0,51	2,755	2,986	3,096
3-pentanone	0,154	0,66	0	0,51	2,811	2,92	3,058
1,4-dioxane	0,329	0,75	0	0,64	2,892	3,556	3,46
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,97	2,734	2,484
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485	2,805	2,54
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	2,031	2,978	2,82
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764	2,776	2,456
2-méthyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	2,413	3,013	2,922
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	2,601	3,21	3,113
éther diisopropylique	0	0,19	0	0,41	2,482	1,21	1,334
chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	2,48	2,017	2,292
dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	2,019	1,923	2,014
tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	2,833	1,398	1,706
acétonitrile	0,237	0,9	0,07	0,32	1,739	3,326	3,294
nitrométhane	0,313	0,95	0,06	0,31	1,892	3,639	3,484
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	2,819	2,47	2,385
formaldéhyde	0,22	0,73	0	0,33	0,73	2,079	2,064
1-propanal	0,196	0,65	0	0,45	1,815	2,558	2,462
1-butanal	0,187	0,65	0	0,45	2,27	2,672	2,696

II.6.6 Prédiction des $\log P$ de 98 composés organiques dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER

Tableau II.32: Prédiction des $\log P$ de 98 solutés dans trois liquides ioniques différents avec le modèle GC-LSER.

Soluté	E	S	A	B	V	$\log P_{\text{exp}}$	$\log P_{\text{pred}}$
1-éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhylsulfonate							
n-pentane	0	0	0	0	0,813	2,442	2,288
n-hexane	0	0	0	0	0,954	3,018	2,731
n-heptane	0	0	0	0	1,095	3,548	3,173
n-octane	0	0	0	0	1,236	4,068	3,616
n-nonane	0	0	0	0	1,377	4,496	4,058
n-décane	0	0	0	0	1,518	4,911	4,5
cyclopentane	0,263	0,1	0	0	0,705	2,201	2,097
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	0,845	2,594	2,553
cycloheptane	0,35	0,1	0	0	0,986	2,704	3,01
cyclooctane	0,413	0,1	0	0	1,127	3,364	3,474
benzène	0,61	0,52	0	0,14	0,716	2,198	1,912
toluène	0,601	0,52	0	0,14	0,857	2,523	2,351
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	0,998	2,837	2,749
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	0,998	2,905	2,716
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	0,998	2,908	2,713
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	0,998	2,949	2,754
1-pentène	0,093	0,08	0	0,07	0,77	2,284	1,937
1-hexène	0,078	0,08	0	0,07	0,911	2,641	2,375
1-heptène	0,092	0,08	0	0,07	1,052	3,074	2,822
1-octène	0,094	0,08	0	0,07	1,193	3,614	3,265
1-pentyne	0,172	0,23	0,12	0,12	0,727	1,944	1,712
1-hexyne	0,166	0,22	0,1	0,12	0,868	2,53	2,145
1-heptyne	0,16	0,23	0,09	0,1	1,009	3,086	2,676
1-octyne	0,155	0,22	0,09	0,1	1,15	3,503	3,11
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,308	-0,716	-0,909
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	0,449	-0,473	-0,533
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	0,59	-0,008	-0,095
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	0,731	0,505	0,343
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	0,641	1,996	1,689
tétrahydrofurane	0,289	0,52	0	0,48	0,622	0,155	0,073
méthyl-tert-butyl-éther	0,024	0,21	0	0,59	0,872	0,354	0,119
1-hexadécyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate							
n-hexane	0	0	0	0	0,954	4,154	3,855
n-heptane	0	0	0	0	1,095	4,757	4,389
n-octane	0	0	0	0	1,236	5,406	4,924
n-nonane	0	0	0	0	1,377	6,004	5,458

Suite du tableau page suivante.

CHAPITRE II. ETUDE DES INTERACTIONS {COMPOSÉS ORGANIQUES + LIQUIDES IONIQUES}

Soluté	E	S	A	B	V	$\log P_{\text{exp}}$	$\log P_{\text{pred}}$
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	0,845	3,528	3,412
benzène	0,61	0,52	0	0,14	0,716	2,344	2,191
toluène	0,601	0,52	0	0,14	0,857	2,781	2,726
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	0,998	3,23	3,213
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	0,998	3,297	3,163
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	0,998	3,301	3,164
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	0,998	3,297	3,156
1-hexène	0,078	0,08	0	0,07	0,911	3,485	3,345
1-hexyne	0,166	0,22	0,1	0,12	0,868	2,822	2,851
1-heptyne	0,16	0,23	0,09	0,1	1,009	3,387	3,487
2-butanone	0,166	0,7	0	0,51	0,688	0,107	0,334
2-pentanone	0,143	0,68	0	0,51	0,829	0,616	0,872
1,4-dioxane	0,329	0,75	0	0,64	0,681	-0,399	-0,326
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,308	-1,159	-1,205
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	0,449	-0,84	-0,671
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	0,59	-0,329	-0,136
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	0,59	-0,526	-0,479
2-méthyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	0,731	0,24	0,403
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	0,731	0,291	0,399
éther diéthylique	0,041	0,25	0	0,45	0,731	0,692	0,84
chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	0,617	2,113	2,29
dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	0,494	1,506	1,713
tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	0,739	2,918	2,968
acétonitrile	0,237	0,9	0,07	0,32	0,404	0,11	0,083
1-nitropropane	0,242	0,95	0	0,31	0,706	1,369	1,318
pyridine	0,631	0,84	0	0,52	0,675	0,155	0,192
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	0,641	1,911	1,847
1-éthanol-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate							
n-heptane	0	0	0	0	1,095	2,513	2,552
2,2,4-triméthylpentane	0	0	0	0	1,236	2,653	2,954
n-octane	0	0	0	0	1,236	2,972	2,955
n-nonane	0	0	0	0	1,377	3,378	3,357
n-décane	0	0	0	0	1,518	3,884	3,76
cyclohexane	0,305	0,1	0	0	0,845	1,521	1,953
méthylcyclohexane	0,244	0,1	0	0	0,845	1,973	1,953
cycloheptane	0,35	0,1	0	0	0,986	1,648	2,355
benzène	0,61	0,52	0	0,14	0,716	1,55	1,496
toluène	0,601	0,52	0	0,14	0,857	1,792	1,899
éthylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	0,998	1,984	2,249
m-xylène	0,623	0,52	0	0,16	0,998	2,075	2,22
p-xylène	0,613	0,52	0	0,16	0,998	2,106	2,22
o-xylène	0,663	0,56	0	0,16	0,998	2,249	2,265
1-hexyne	0,166	0,23	0,12	0,1	0,868	1,583	1,67

Suite du tableau page suivante.

Soluté	E	S	A	B	V	$\log P_{\text{exp}}$	$\log P_{\text{pred}}$
1-heptyne	0,16	0,23	0,12	0,1	1,009	2,011	2,073
2-butanone	0,166	0,7	0	0,51	0,688	0,155	0,121
2-pentanone	0,143	0,68	0	0,51	0,829	0,406	0,5
3-pentanone	0,154	0,66	0	0,51	0,829	0,42	0,478
1,4-dioxane	0,329	0,75	0	0,64	0,681	-0,154	-0,369
méthanol	0,278	0,44	0,43	0,47	0,308	-1,006	-1,424
éthanol	0,246	0,42	0,37	0,48	0,449	-0,865	-1,04
1-propanol	0,236	0,42	0,37	0,48	0,59	-0,582	-0,637
2-propanol	0,212	0,36	0,33	0,56	0,59	-0,704	-1
2-méthyl-1-propanol	0,217	0,39	0,37	0,48	0,731	-0,287	-0,269
1-butanol	0,224	0,42	0,37	0,48	0,731	-0,25	-0,235
éther diisopropylique	0	0,19	0	0,41	0,731	0,934	-0,027
chloroforme	0,425	0,49	0,15	0,02	0,731	0,16	0,067
dichlorométhane	0,387	0,57	0,1	0,05	0,617	1,227	1,551
tétrachlorométhane	0,458	0,38	0	0	0,494	0,963	1,209
acétonitrile	0,237	0,9	0,07	0,32	0,739	1,588	1,969
nitrométhane	0,313	0,95	0,06	0,31	0,404	0,476	0,257
thiophène	0,687	0,57	0	0,15	0,424	0,689	0,417
formaldéhyde	0,22	0,73	0	0,33	0,641	1,43	1,298
1-propanal	0,196	0,65	0	0,45	0,547	0,038	-0,095
1-butanal	0,187	0,65	0	0,45	0,688	0,342	0,307

Bibliographie

- [1] KRUMMEN, M. ; WASSERSCHIED, P. ; GMEHLING, J., 'Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique'. *J. Chem. Eng. Data.* **2002**, *47*, 6, 1411–1417.
- [2] KATO, R. ; GMEHLING, J., 'Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]⁺[CH₃SO₄]⁻, [MMIM]⁺[CH₃OC₂H₄SO₄]⁻, [MMIM]⁺[(CH₃)₂PO₄]⁻, [C₅H₅NC₂H₅]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [C₅H₅NH]⁺[C₂H₅OC₂H₄SO₃]⁻'. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *226*, 1-2, 37–44.
- [3] DOBRYAKOV, Y. ; TUMA, D. ; MAURER, G., 'Activity coefficients at infinite dilution of alkanols in the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate, and 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide using the dilutor technique'. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, *53*, 9, 2154–2162.
- [4] BAHLMANN, M. ; NEBIG, S. ; GMEHLING, J., 'Activity coefficients at infinite dilution of alkanes and alkenes in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate'. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *282*, 2, 113–116.
- [5] FOWLIS, I.A. ; SCOTT, R.P.W., 'A vapour Dilution system for detector calibration'. *J. Chromatogr.* **1963**, *11*, 1–10.
- [6] LEROI, J.C. ; MASSON, J.C. ; RENON, H. ; FABRIES, J.F. ; SANNIER, H., 'Accurate measurement of activity coefficients at infinite dilution by inert gas stripping and gas chromatography'. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1977**, *16*, 1, 139–144.
- [7] KRUMMEN, M. ; GRUBER, D. ; GMEHLING, J., 'Measurement of activity coefficients at infinite dilution in solvent mixtures using the dilutor technique'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 6, 2114–2123.
- [8] HEINTZ, A. ; KULIKOV, D. ; VEREVKIN, S., 'Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide using gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2002**, *47*, 4, 894–899.
- [9] LETCHER, T. ; SOKO, B. ; RAMJUGERNATH, D. ; DEENADAYALU, N. ; NEVINES, A. ; NAICKER, P., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2003**, *48*, 3, 708–711.
- [10] POOLE, C., 'Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids'. *J. Chromatogr. A.* **2004**, *1037*, 1-2, 49–82.
- [11] MUTELET, F. ; JAUBERT, J.N., 'Accurate measurements of thermodynamic properties of solutes in ionic liquids using inverse gas chromatography'. *J. Chromatogr. A.* **2006**, *1102*, 1-2, 256–267.
- [12] DOMAŃSKA, U. ; MARCINIAK, A., 'Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate'. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 41, 11984–11988.

-
- [13] JAMES, A. ; MARTIN, J., 'Gas-liquid partition chromatography : the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid'. *Biochem J.* **1952**, *50*, 5, 679–690.
- [14] TSONOPOULOS, C., 'Empirical correlation of second virial coefficients'. *AIChE J.* **1974**, *20*, 2, 263–272.
- [15] TSONOPOULOS, C., 'Second virial coefficients of polar haloalkanes'. *AIChE J.* **1975**, *21*, 6, 827–829.
- [16] TSONOPOULOS, C., 'Second virial coefficients of water pollutants'. *AIChE J.* **1978**, *24*, 4, 1112–1115.
- [17] CONDER, J. ; YOUNG, C., *Physicochemical measurement by Gas Chromatography*. John Wiley and Sons, Chichester, United Kingdom. **1979**.
- [18] CONDER, J. ; LOCKE, D. ; PURNELL, J., 'Concurrent solution and adsorption phenomena in chromatography. I. General considerations'. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3, 700–708.
- [19] LIAO, H.L. ; MARTIRE, D., 'Concurrent solution and adsorption phenomena in gas-liquid chromatography-A comparative study'. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 3, 498–502.
- [20] NIKOLOV, R., 'Identification evaluation of retention mechanisms in gas-liquid chromatographic systems'. *J. Chromatogr. A.* **1982**, *241*, 2, 237–256.
- [21] KERSTEN, B. ; POOLE, C., 'Influence of concurrent retention mechanisms on the determination of stationary phase selectivity in gas chromatography'. *J. Chromatogr. A.* **1987**, *399*, PART 1, 1–31.
- [22] POOLE, C. ; KOLLIE, T. ; POOLE, S., 'Recent advances in solvation models for stationary phase characterization and the prediction of retention in gas chromatography'. *Chromatographia.* **1992**, *34*, 5-8, 281–302.
- [23] KAMLET, M. ; ABBOUD, J.L. ; TAFT, R.W., 'An examination of linear solvation energy relationships'. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, *13*, xx, 485–630.
- [24] TAFT, R. ; ABBOUD, J.L. ; KAMLET, M. ; ABRAHAM, M., 'Linear solvation energy relations'. *J. Sol. Chem.* **1985**, *14*, 3, 153–186.
- [25] KAMLET, M. ; ABBOUD, J.L. ; ABRAHAM, M. ; TAFT, R., 'Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation'. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 17, 2877–2887.
- [26] TAFT, R. ; ABRAHAM, M. ; DOHERTY, R. ; KAMLET, M., 'The molecular properties governing solubilities of organic nonelectrolytes in water'. *Nature.* **1985**, *313*, 6001, 384–386.
- [27] TAFT, R. ; ABRAHAM, M. ; FAMINI, G.R. AND DOHERTY, R. ; ABBOUD, J.L. ; KAMLET, M., 'Solubility properties in polymers and biological media. V : An analysis of the physicochemical properties which influence octanol-water partition coefficients of aliphatic and aromatic solutes'. *J. Pharm. Sci.* **1985**, *74*, 8, 807–814.
- [28] KAMLET, M. ; TAFT, R., 'The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities'. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2, 377–383.
-

- [29] TAFT, R. ; KAMLET, M., 'The solvatochromic comparison method. 2. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities'. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 10, 2886–2894.
- [30] KAMLET, M. ; ABBOUD, J.L. ; TAFT, R., 'The solvatochromic comparison method. 6. The π scale of solvent polarities'. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 18, 6027–6038.
- [31] KAMLET, M. ; DOHERTY, R. ; ABBOUD, J.L. ; ABRAHAM, M. ; TAFT, R., 'Solubility : a new look'. *Chemtech.* **1986**, *16*, 9, 566–576.
- [32] KOLLIE, T. ; POOLE, C., 'Influence of solute size and the non-polar interaction term on the selection of test solutes for the classification of stationary phase selectivity in gas chromatography'. *J. Chromatogr.* **1991**, *556*, 1-2, 457–484.
- [33] ABRAHAM, M. ; WHITING, G. ; DOHERTY, R. ; SHUELY, W., 'Hydrogen bonding. XVII. The characterisation of 24 gas-liquid chromatographic stationary phases studied by Poole and co-workers, including molten salts, and evaluation of solute-stationary phase interactions'. *J. Chromatogr.* **1991**, *587*, 2, 229–236.
- [34] ABRAHAM, M. ; WHITING, G. ; DOHERTY, R. ; SHUELY, W., 'Hydrogen bonding. Part XIII. A new method for the characterisation of GLC stationary phases - The Laffort data set'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1990**, *8*, 1451–1460.
- [35] ABRAHAM, M. ; WHITING, G. ; DOHERTY, R. ; SHUELY, W., 'Hydrogen bonding. Part XIV. The characterisation of some N-substituted amides as solvents : Comparison with gas-liquid chromatography stationary phases'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1990**, *11*, 1851–1857.
- [36] ABRAHAM, M. ; WHITING, G. ; DOHERTY, R. ; SHUELY, W., 'Hydrogen bonding. XV. A new characterisation of the McReynolds 77-stationary phase set'. *J. Chromatogr.* **1990**, *518*, 329–348.
- [37] ABRAHAM, M. ; GRELLIER, P. ; MCGILL, R., 'Determination of olive oil-gas and hexadecane-gas partition coefficients, and calculation of the corresponding olive oil-water and hexadecane-water partition coefficients'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1987**, *6*, 797–803.
- [38] GRANT, D. ; HIGUCHI, T., *Solubility behavior of organic compounds*, volume 21 of *Techniques of chemistry*. John Wiley and Sons, Chichester, United Kingdom. **1990**.
- [39] ABRAHAM, M. ; MCGOWAN, J., 'The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography'. *Chromatographia.* **1987**, *23*, 4, 243–246.
- [40] ABRAHAM, M. ; DOHERTY, R. ; KAMLET, M. ; TAFT, R., 'A new look at acids and bases'. *Chem. Br.* **1986**, *22*, 551–553.
- [41] ABRAHAM, M. ; GRELLIER, P. ; PRIOR, D. ; MORRIS, J. ; TAYLOR, P., 'Hydrogen bonding. Part X. Scale of solute hydrogen-bond basicity using log K values for complexation in tetrachloromethane'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1990**, *4*, 521–529.
- [42] ABRAHAM, M. ; GRELLIER, P. ; PRIOR, D. ; DUCE, P. ; MORRIS, J. ; TAYLOR, P., 'Hydrogen bonding. Part VII. A scale of solute hydrogen-bond acidity based on log K values for complexation in tetrachloromethane'. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1989**, *6*, 699–711.

-
- [43] ABRAHAM, M.; WHITING, G.; DOHERTY, R.; SHUELY, W., 'Hydrogen bonding. XVI. A new solute solvation parameter, π_2^H , from gas chromatographic data'. *J. Chromatogr.* **1991**, *587*, 2, 213–228.
- [44] SPRUNGER, L.; CLARK, M.; ACREE JR., W.; ABRAHAM, M., 'Characterization of room-temperature ionic liquids by the abraham model with cation-specific and anion-specific equation coefficients'. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 3, 1123–1129.
- [45] SPRUNGER, L.; PROCTOR, A.; ACREE JR., W.; ABRAHAM, M., 'LFER correlations for room temperature ionic liquids : Separation of equation coefficients into individual cation-specific and anion-specific contributions'. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *265*, 1-2, 104–111.
- [46] REVELLI, A.L.; MUTELET, F.; TURMINE, M.; SOLIMANDO, R.; JAUBERT, J.N., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using inverse gas chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, *54*, 1, 90–101.
- [47] FOCO, G.; BOTTINI, S.; QUEZADA, N.; DE LA FUENTE, J.; PETERS, C., 'Activity coefficients at infinite dilution in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids'. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 3, 1088–1091.
- [48] ZHOU, Q.; WANG, L.S., 'Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes, and alkyl benzenes in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 5, 1698–1701.
- [49] ZHOU, Q.; WANG, L.S.; WU, J.S.; LI, M.Y., 'Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 1, 131–134.
- [50] MUTELET, F.; JAUBERT, J.N.; ROGALSKI, M.; HARMAND, J.; SINDT, M.; MIELOSZYNSKI, J.L., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-(meth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium bromide using inverse gas chromatography'. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 12, 3773–3785.
- [51] BAHLMANN, M.; NEBIG, S.; GMEHLING, J., 'Activity coefficients at infinite dilution of alkanes and alkenes in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate'. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *282*, 2, 113–116.
- [52] REVELLI, A.L.; MUTELET, F.; JAUBERT, J.N., 'Partition coefficients of organic compounds in new imidazolium based ionic liquids using inverse gas chromatography'. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 23, 4775–4786.
- [53] REVELLI, A.L.; SPRUNGER, L.; GIBBS, J.; ACREE JR., W.; BAKER, G.; MUTELET, F., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using inverse gas chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, *54*, 3, 977–985.
- [54] MUTELET, F.; REVELLI, A.L.; JAUBERT, J.N.; SPRUNGER, L.; ACREE JR., W.; BAKER, G., 'Partition coefficients of organic compounds in new imidazolium and tetralkylammonium based ionic liquids using inverse gas chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 1, 234–242.
- [55] REVELLI, A.L.; MUTELET, F.; JAUBERT, J.N.; GARCIA-MARTINEZ, M.; SPRUNGER, L.; ACREE JR., W.; BAKER, G., 'Study of Ether-, Alcohol-, or Cyano-Functionalized Ionic Liquids Using Inverse Gas Chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 7, 2434–2443.
-

- [56] HEINTZ, A. ; KULIKOV, D. ; VEREVKIN, S., ‘Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-N-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography’. *J. Chem. Thermodyn.* **2002**, *34*, 8, 1341–1347.
- [57] DOMAŃSKA, U. ; MARCINIAK, A., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 4-methyl-N-butyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 12, 1350–1355.
- [58] MÖLLMANN, C. ; GMEHLING, J., ‘Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution Using Gas-Liquid Chromatography. 5. Results for N-Methylacetamide, N,N-Dimethylacetamide, N,N-Dibutylformamide, and Sulfolane as Stationary Phases’. *J. Chem. Eng. Data.* **1997**, *42*, 1, 35–40.
- [59] HEINTZ, A. ; CASÁS, L. ; NESTEROV, I. ; EMEL’YANENKO, V. ; VEREVKIN, S., ‘Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 5. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons, alcohols, esters, and aldehydes in 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide using gas-liquid chromatography’. *J. Chem. Eng. Data.* **2005**, *50*, 5, 1510–1514.
- [60] LETCHER, T. ; MARCINIAK, A. ; MARCINIAK, M. ; DOMAŃSKA, U., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)- imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15) K’. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 12, 1327–1331.
- [61] DOMAŃSKA, U. ; MARCINIAK, A., ‘Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aromatic and aliphatic hydrocarbons, alcohols, and water in the new ionic liquid [EMIM][SCN] using GLC’. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 5, 860–866.
- [62] REVELLI, A.L. ; MUTELET, F. ; JAUBERT, J.N., ‘Prediction of partition coefficients of organic compounds in ionic liquids : Use of a linear solvation energy relationship with parameters calculated through a group contribution method’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8, 3883–3892.
- [63] SPRUNGER, L. ; GIBBS, J. ; PROCTOR, A. ; ACREE JR., W. ; ABRAHAM, M. ; MENG, Y. ; YAO, C. ; ANDERSON, J., ‘Linear free energy relationship correlations for room temperature ionic liquids : revised cation-specific and anion-specific equation coefficients for predictive applications covering a much larger area of chemical space’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8, 4145–4154.
- [64] KATO, R. ; GMEHLING, J., ‘Systems with ionic liquids : Measurement of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI)’. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 6, 603–619.
- [65] DOMAŃSKA, U., M.A., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 4-methyl-N-butyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 12, 1350–1355.
- [66] GWALA, N. ; DEENADAYALU, N. ; TUMBA, K. ; RAMJUGERNATH, D., ‘Activity coefficients at infinite dilution for solutes in the trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid using gas-liquid chromatography’. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 2, 256–261.
- [67] DOMAŃSKA, U. ; MARCINIAK, A., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid triethylsulphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 6, 754–758.

-
- [68] DOMAŃSKA, U.; LASKOWSKA, M., ‘Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, thiophene, tetrahydrofuran, MTBE, and water in ionic liquid [BMIM][SCN] using GLC’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 5, 645–650.
- [69] DOMAŃSKA, U.; REDHI, G.; MARCINIAK, A., ‘Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate using GLC’. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *278*, 1-2, 97–102.
- [70] NEBIG, S.; LIEBERT, V.; GMEHLING, J., ‘Measurement and prediction of activity coefficients at infinite dilution (γ^∞), vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (HE) of binary systems with 1,1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund)’. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *277*, 1, 61–67.
- [71] GE, M.L.; WU, J.S.; WANG, M.H.; WANG, L.S., ‘Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography’. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, *53*, 3, 871–873.
- [72] WANG, M.H.; WU, J.S.; WANG, L.S.; LI, M.Y., ‘Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes, and alkyl benzenes in 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography’. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 4, 1488–1491.
- [73] OLIVIER, E.; LETCHER, T.; NAIDOO, P.; RAMJUGERNATH, D., ‘Activity coefficients at infinite dilution of organic solutes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography at $T = (313.15, 323.15, \text{ and } 333.15) \text{ K}$ ’. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 1, 78–83.
- [74] MUTELET, F.; JAUBERT, J.N., ‘Measurement of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid’. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 8, 1144–1150.

Chapitre III

Utilisation des liquides ioniques comme solvant d'extraction liquide-liquide

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les liquides ioniques présentent des sélectivités à dilution infinie et des capacités supérieures aux solvants classiquement utilisés pour l'extraction. Le but de ce chapitre est d'étudier l'utilisation de trois liquides ioniques pour l'extraction liquide-liquide. Trois problèmes de séparation fréquemment rencontrés dans l'industrie chimique seront développés :

- les mélanges {benzène + n-alcane},
- les mélanges {thiophène + n-alcane},
- les mélanges {alcool primaire + n-alcane}

Après avoir fait des rappels de thermodynamique sur les équilibres liquide-liquide, nous nous intéresserons dans un premier temps à la compréhension des interactions entre le soluté à extraire et le liquide ionique. Pour cela, une étude basée sur la spectroscopie à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est entreprise afin d'examiner les changements de structure du liquide ionique lorsqu'il est en mélange avec un soluté. En effet, de récentes études ont montré que la spectroscopie RMN est un outil puissant permettant de comprendre l'organisation structurale du liquide ionique lorsqu'il est en mélange avec un composé organique [1-4].

La seconde partie sera destinée à la détermination des diagrammes d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires {soluté + n-alcane + LI}. Les données expérimentales obtenues seront représentées à l'aide de modèles thermodynamiques de coefficients d'activité.

III.1 Rappels thermodynamiques sur les équilibres liquide-liquide

III.1.1 Potentiel chimique et fugacité

L'énergie de GIBBS molaire partielle d'un constituant i est appelée potentiel chimique μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{III.1})$$

La fugacité est définie à partir de la variation isotherme du potentiel chimique :

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d(\ln f_i) \quad (\text{III.2})$$

Le potentiel chimique s'écrit alors :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{f_i}{f_i^*} \right] \quad (\text{III.3})$$

où μ_i^* est le potentiel chimique du constituant i pour un état de référence.

L'énergie de GIBBS de mélange peut donc s'exprimer en fonction des fugacités :

$$G^M = G - \sum_i n_i \cdot \mu_i^* = R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{III.4})$$

Le rapport des fugacités en mélange et dans l'état de référence du constituant i est appelé activité a_i :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (\text{III.5})$$

de sorte que l'énergie de GIBBS de mélange s'exprime aussi par la relation :

$$G^M = R \cdot T \cdot \sum_i n_i \cdot \ln a_i \quad (\text{III.6})$$

LEWIS définit la fugacité d'une solution idéale par la relation suivante :

$$f_i^{id} = f_i^* \cdot x_i. \quad (\text{III.7})$$

Il est bien entendu équivalent de dire qu'en solution idéale, l'activité d'un constituant i est égale à sa fraction molaire. Ainsi, l'énergie de GIBBS de mélange d'une solution idéale

s'écrit :

$$G^{M,id} = R \cdot T \cdot \sum n_i \cdot \ln x_i \quad (III.8)$$

III.1.2 Grandeurs d'excès et coefficient d'activité

Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celles du mélange idéal sont appelées grandeurs d'excès. Ainsi, l'énergie de GIBBS d'excès G^E est définie par :

$$G^E = G - G^{id} \quad (III.9)$$

Pour un mélange réel, le coefficient d'activité γ_i est introduit pour permettre de mesurer l'écart à l'idéalité :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i \cdot f_i^*} \quad (III.10)$$

L'activité d'un constituant i peut donc s'écrire :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (III.11)$$

L'équation III.6 peut être réécrite et fait apparaître l'énergie de GIBBS d'excès G^E :

$$G^M = \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) = G^E + \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (III.12)$$

$$G^E = \sum n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (III.13)$$

Des modèles permettant le calcul de l'énergie de GIBBS molaire d'excès ou le coefficient d'activité ont été développés, ils sont appelés "modèles de coefficient d'activité" ou "modèles de g^E ". Parmi ces modèles, deux seront présentés dans ce paragraphe :

- le modèle NRTL (Non-Random, Two-Liquid) ;
- le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical).

III.1.3 Conditions d'équilibre entre phases

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie de GIBBS est minimale. Ainsi, on peut écrire :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (III.14)$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases liquide α et β , les variations élémentaires d'énergie de GIBBS de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque

constituant dans les phases α et β :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^\alpha \cdot dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \cdot dn_i^\beta = 0 \quad (\text{III.15})$$

et compte tenu de la relation exprimant les bilans de matière :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \cdot dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{III.16})$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant a la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{III.17})$$

Compte tenu de l'expression III.3, la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités :

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{III.18})$$

ou encore

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (\text{III.19})$$

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression III.19 devient :

$$(x_i \cdot \gamma_i)^\alpha = (x_i \cdot \gamma_i)^\beta \quad (\text{III.20})$$

qui sera le critère d'équilibre utilisé dans ce travail.

III.1.4 Diagrammes d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires

Les diagrammes de phases de systèmes ternaires sont représentés à l'aide d'un diagramme triangulaire équilatéral sur lequel chaque sommet est relatif à l'un des constituants et chaque côté à l'un des binaires. La composition correspondant à un point intérieur du triangle s'obtient, pour chaque constituant, en traçant la parallèle au côté opposé au sommet qui le représente, et se lit à l'intersection de cette parallèle avec l'un ou l'autre des deux autres côtés. On peut ainsi représenter les équilibres liquide-liquide à température et pression données, et l'allure du diagramme va dépendre en tout premier lieu des solubilités réciproques des constituants, pris deux à deux.

TREYBAL propose une classification des diagrammes ternaires [5] :

- Type I : le mélange ternaire présente un système binaire avec une lacune de misci-

bilité,

- Type II : le mélange ternaire comporte deux systèmes binaires à miscibilité partielle,
- Type III : les trois systèmes binaires sont partiellement miscibles.

La majorité des systèmes étudiés sont des types I ou II. La figure III.1 montre quelques exemples de diagrammes possibles.

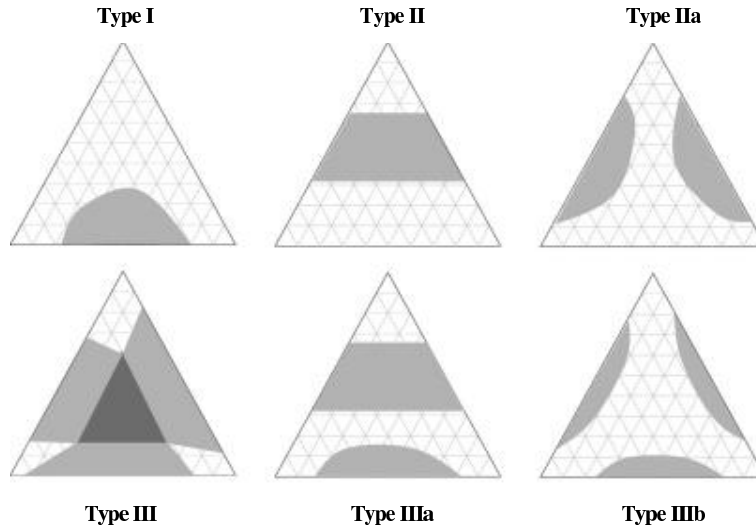


Figure III.1 – Exemples de diagrammes ternaires. Les régions en gris clair et gris foncé représentent respectivement des zones où coexistent deux ou trois phases liquides.

III.2 Modèles thermodynamiques

La conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessitent la connaissance précise des propriétés d'équilibres des mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions. Il est donc essentiel de pouvoir représenter les données expérimentales avec précision au moyen de modèles adaptés et d'être ainsi capables de calculer les équilibres entre phases dans toutes les conditions d'utilisation. Les modèles de solution idéale sont utiles pour une première approximation, cependant les déviations à l'idéalité sont souvent élevées. Ces déviations sont exprimées en terme de fonction d'excès, comme l'énergie de GIBBS d'excès (g^E) qui dépend des constituants des mélanges et de la température.

III.2.1 Le modèle NRTL

Ce modèle fut développé en 1968 par RENON et PRAUSNITZ [6]. L'expression de l'énergie de GIBBS d'excès repose sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée $x_{i,j}$ où j est le centre d'attraction.

Le coefficient d'activité γ_i du composé i d'un mélange à p constituants, s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} \cdot x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} \cdot x_l} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \cdot \tau_{rj} \cdot G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} \cdot x_l} \right) \quad (\text{III.21})$$

$$\text{avec} \begin{cases} \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{R \cdot T} = \frac{\Delta g_{ij}}{R \cdot T} \\ \tau_{ii} = 0 \\ G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Δg_{ij} est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interactions entre les espèces i et j , x_i est la fraction molaire du constituant i et α_{ij} est un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces i et j à ne pas s'assembler aléatoirement.

L'expression de l'énergie de GIBBS d'excès est la suivante :

$$g^E = \sum_{i=1}^p x_i \frac{\sum_{j=1}^p \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^p G_{li} \cdot x_l} \quad (\text{III.23})$$

Cela signifie que pour représenter les données expérimentales, il est nécessaire d'ajuster trois paramètres par système binaire :

- $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$;
- $\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$;
- $\alpha_{ji} = \alpha_{ij} = \alpha$.

La valeur du paramètre α est généralement fixée. α peut être égal à 0,2, 0,3 ou 0,5 selon les constituants du mélange. Dans le cas des mélanges impliquant les liquides ioniques, ce paramètre sera pris égal à 0,3 [7].

III.2.2 Le modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC, développé par ABRAMS et PRAUSNITZ [8], est comme le précédent fondé sur le concept des compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants. Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux énergies de GIBBS d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (énergie de GIBBS d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume : r_i et surface : q_i) de chaque constituant (énergie de GIBBS d'excès combinatoire). Pour un système multi-constituants, l'expression de l'énergie de GIBBS d'excès est donnée par la relation III.24 :

$$g^E = g^{E,\text{combinatoire}} + g^{E,\text{résiduelle}} \quad (\text{III.24})$$

avec

$$g^{E,\text{combinatoire}} = R \cdot T \cdot \left[\sum_{i=1}^p x_i \cdot \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^p q_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \right] \quad (\text{III.25})$$

$$g^{E,\text{résiduelle}} = -R \cdot T \cdot \left[\sum_{i=1}^p q_i \cdot x_i \ln \left(\sum_{j=1}^p \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) \right] \quad (\text{III.26})$$

où z est le nombre de coordination (égal à 10). La fraction surfacique θ_i , la fraction volumique ϕ_i et le paramètre d'interaction τ_{ij} sont calculés selon les relations :

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_{j=1}^p q_j \cdot x_j} \quad (\text{III.27})$$

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_{j=1}^p r_j \cdot x_j} \quad (\text{III.28})$$

$$\tau_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R \cdot T} = \frac{\Delta u_{ij}}{R \cdot T} \quad (\text{III.29})$$

Où Δu_{ij} est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interactions entre les espèces i et j . Pour calculer θ_i et ϕ_i , il est nécessaire de connaître les paramètres de volume et surface moléculaires de l'espèce i . r_i et q_i sont respectivement les volumes et surface du composé i . Ces paramètres structuraux peuvent être obtenus à partir de données cristallographiques ou ils peuvent être estimés en utilisant une méthode de contribution de groupes. Cette méthode proposée par BONDI utilise les volumes et surfaces de VAN

DER WAALS des groupes fonctionnels R_k et Q_k .

$$r_i = \sum_k v_k^i \cdot R_k \text{ et } q_i = \sum_k v_k^i \cdot Q_k$$

$$\text{avec : } R_k = \frac{V_k}{15,17} \text{ et } Q_k = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9}$$

$$\text{Où } \begin{cases} v_k^i & : \text{ nombre de groupes k présents dans la molécule i} \\ R_k & : \text{ contribution du groupe k au volume} \\ Q_k & : \text{ contribution du groupe k à la surface} \end{cases}$$

Les valeurs de V_k et A_k sont publiées dans les travaux de BONDI. Les valeurs de 15,17 et $2,5 \cdot 10^9$ sont respectivement les valeurs des contributions volumiques et surfaciques du groupe méthylène (CH_2).

Pour tout constituant i , l'expression du coefficient d'activité fournie par le modèle UNIQUAC est :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \cdot \sum_{j=1}^m x_j \cdot l_j - q_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) + q_i \\ & - q_i \cdot \sum_{j=1}^m \left(\frac{\theta_j \cdot \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \cdot \tau_{kj}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

avec :

$$l_j = \frac{z}{2} \cdot (r_j - q_i) - (r_j - 1) \quad (\text{III.31})$$

Le modèle UNIQUAC nécessite la connaissance de deux paramètres par binaire Δu_{ij} et Δu_{ji} .

III.2.3 L'utilisation des modèles NRTL et UNIQUAC pour la représentation des données d'équilibre liquide-liquide impliquant les LIs

La plupart des corrélations de données d'équilibre liquide-liquide (ELL) de systèmes ternaires impliquant des liquides ioniques est réalisée à l'aide de modèles de g^E tels que NRTL et UNIQUAC [7,9–16]. Ces modèles donnent des résultats très satisfaisants pour la représentation des données expérimentales.

En 2008, SIMONI et al. ont évalué la capacité des modèles NRTL, UNIQUAC et NRTL-électrolyte à représenter et prédire les ELL impliquant des LIs [7] à partir uniquement de mesures effectuées sur les systèmes binaires. Aucun des modèles testés n'est complètement satisfaisant, en particulier lorsque les trois systèmes binaires présentent une lacune de miscibilité. Cependant, les diagrammes de type I et II sont correctement représentés, en particulier avec les modèles UNIQUAC et NRTL-électrolyte.

Dans un article plus récent, SIMONI et al. propose d'utiliser une convention asymétrique afin de modéliser les ELL de systèmes ternaires comprenant des LIs, c'est-à-dire d'utiliser une approche différente pour chaque phase [17, 18]. Pour cela, il est considéré que les différentes phases peuvent avoir différents degrés de dissociation et ainsi doivent être caractérisées par des modèles de G^E différents. Cette approche est testée sur la prédiction des ELL des systèmes {soluté + eau + LI}. Le modèle asymétrique NRTL/NRTL-électrolyte donne de meilleurs résultats que les modèles symétriques NRTL, UNIQUAC et NRTL-électrolyte.

Dans la suite de ce chapitre, les modèles que nous avons choisi d'utiliser sont les modèles NRTL et UNIQUAC qui sont les modèles les plus fréquemment utilisés dans la littérature. [7, 9–16]

III.2.4 Méthode de calcul des paramètres NRTL et UNIQUAC

Les paramètres d'interactions des systèmes binaires Δg_{ji} et Δu_{ji} sont calculés de manière à minimiser l'écart entre les compositions expérimentales et les compositions calculées selon l'équation III.32 :

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 \left[(x_{i,k}^{I,exp} - x_{i,k}^{I,calc})^2 + (x_{i,k}^{II,exp} - x_{i,k}^{II,calc})^2 \right] \quad (\text{III.32})$$

Où N représente le nombre de lignes d'équilibre liquide-liquide. $x_{i,k}^{I,exp}$ et $x_{i,k}^{I,calc}$ sont les fractions molaires du constituant i expérimentales et calculées dans la phase I . $x_{i,k}^{II,exp}$ et $x_{i,k}^{II,calc}$ sont les fractions molaires du constituant i expérimentales et calculées dans la phase II .

L'écart type σ permet d'évaluer la précision des corrélations. Il est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 \left[(x_{i,k}^{I,exp} - x_{i,k}^{I,calc})^2 + (x_{i,k}^{II,exp} - x_{i,k}^{II,calc})^2 \right]}{6 \cdot N}} \quad (\text{III.33})$$

Les paramètres d'interactions { soluté + n-heptane } sont tirés de la littérature lorsqu'ils sont disponibles, c'est le cas pour le système binaire { benzène + n-heptane } [19]. Pour les autres systèmes { soluté + n-heptane}, ces paramètres sont ajustés en utilisant les données obtenues avec plusieurs liquides ioniques.

III.3 Partie Expérimentale

III.3.1 Choix des liquides ioniques

Le choix du liquide ionique le mieux adapté pour une extraction liquide-liquide est basé sur plusieurs critères. Premièrement, il doit être sélectif c'est-à-dire être capable de solubiliser le soluté à extraire tout en ayant une solubilité faible pour le reste des constituants du mélange. Il doit également être facile à synthétiser et à manipuler. Ses propriétés physiques (point de fusion, viscosité...) doivent également être en adéquation avec le procédé étudié. Enfin, il doit être le moins coûteux possible.

Pour répondre à ces critères, nous avons sélectionné trois liquides ioniques : 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMIM][BF₄], 1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate [BMIM][SCN] et le 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate [DMIM][MP]. En effet, d'après les valeurs de sélectivités à dilution infinie [20–22] du tableau III.1, ces liquides ioniques semblent très performants. De plus, ils répondent aux autres critères de synthèse, de viscosité et de coût.

Tableau III.1 – Sélectivités et capacités à dilution infinie des trois liquides ioniques étudiés. a : Réf. [20] ; b : Réf. [22] ; c : Réf. [21].

Problème de séparation	[BMIM][BF ₄] ^a	[BMIM][SCN] ^b	[DMIM][MP] ^c
	$S_{1,2}^{\infty}$		
Heptane (1) / Benzène (2)	128	131	103
Heptane (1) / Thiophène (2)	179	232	294
Heptane (1) / 1-propanol (2)	84	293	2650
	k_2^{∞}		
Heptane (1) / Benzène (2)	0,46	0,47	0,23
Heptane (1) / Thiophène (2)	0,65	0,82	0,66
Heptane (1) / 1-propanol (2)	0,30	1,04	5,88

III.3.2 Etude spectroscopique des interactions {Soluté-Liquide Ionique}

Afin d'étudier les interactions {soluté-liquide ionique}, des mélanges binaires sont préparés. Pour ce faire, différentes quantités de soluté sont ajoutées au liquide ionique de manière à avoir plusieurs échantillons de différentes concentrations. Les mélanges sont agités pendant deux heures et laissés au repos toute la nuit. Tous les solutés étudiés sont partiellement miscibles avec le liquide ionique. Afin de déterminer leur solubilité exacte dans le liquide ionique, la phase liquide ionique a été analysée par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 – Conditions opératoires pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Température Injecteur	250 °C
Gaz vecteur	Hélium
Colonne capillaire	WCOT Ulti-Metal coated with HT-SIMDIST-CB (10 m × 0.53 mm × 0.53 mm) avec une pré-colonne
Débit de gaz vecteur	2 mL.min ⁻¹
Température Four	70 °C → 125 °C (5°C/min), 5min
Détecteur	FID
Température Détecteur	250 °C

Pour les analyses RMN, environ 0,3 mL de la phase riche en liquide ionique est prélevé et introduit dans un tube RMN de 5 mm. Un capillaire chargé d'acétone deutérée (CD₃COCD₃) est introduit dans le tube. Les atomes de deutérium de l'acétone sont utilisés afin de fixer le champ magnétique RMN, alors que les protons résiduels CHD₂COCD₃ servent de référence externe pour le signal du proton à 2,050 ppm. L'utilisation du capillaire permet ainsi de maintenir le déplacement chimique du proton de l'acétone constant car il n'est pas affecté par la composition de l'échantillon. Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés avec un spectromètre RMN Bruker Advance 300 (avec une fréquence de résonance à 300 MHz pour ¹H) et les spectres ³¹P avec un spectromètre RMN Varian Mercury-400 (avec des fréquences de résonance à 400 MHz pour ¹H et 162 MHz pour ³¹P).

L'acquisition des spectres RMN des différents échantillons permet de suivre l'évolution des déplacements chimiques du proton en fonction des concentrations soluté/LI.

III.3.3 Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires

Les mesures d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule d'un volume interne de 30 mL, maintenue à la température de travail par circulation d'un fluide caloporteur dans l'enceinte double paroi (voir Figure III.2). La température à l'intérieur de la cellule est mesurée à l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt-100 avec une précision de $\pm 0,1$ K. Chaque constituant du mélange ternaire est ajouté dans la cellule en quantité telle que l'on se trouve dans la région d'immiscibilité. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant deux heures afin d'obtenir un bon contact entre les deux phases puis est laissé au repos toute la nuit de manière à laisser décanter les deux phases.

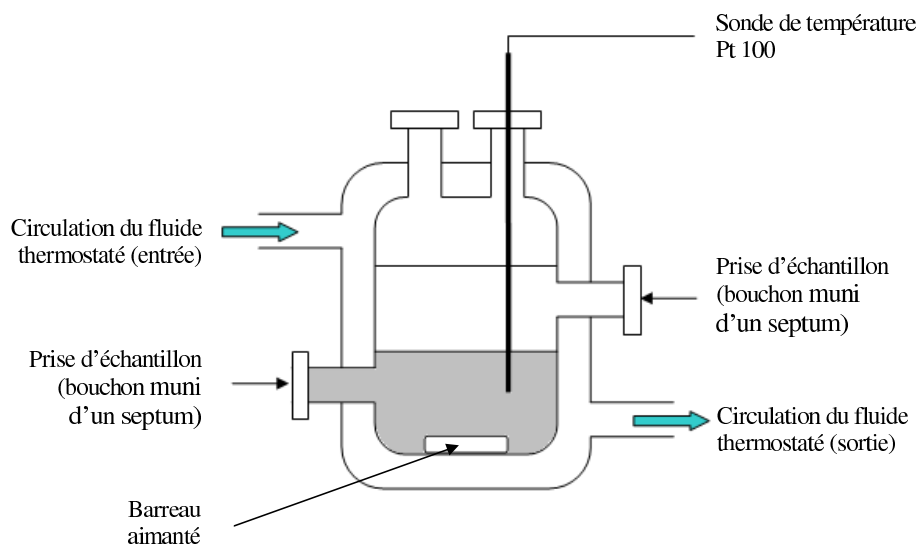


Figure III.2 – Cellule d'équilibre liquide-liquide

Ensuite, un échantillon de chaque phase est prélevé à l'aide d'une seringue et analysé par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer les compositions des composés organiques tels que les n-alcanes, n-alcools, benzène et thiophène. Les conditions opératoires sont données dans le tableau III.2. La colonne capillaire est protégée par une pré-colonne afin de retenir le liquide ionique.

Toutes les analyses chromatographiques ont été répétées trois fois afin de vérifier la reproductibilité des mesures. La concentration de chaque composé organique est obtenue en reliant l'aire du pic chromatographique à la quantité du composé analysé grâce à une

droite d'étalonnage réalisée au préalable.

La composition en liquide ionique est déterminée à partir des mesures de densités des deux phases à la température de travail. Le densimètre utilisé est un densimètre à tube vibrant ANTON PAAR DMA 601. Le principe du densimètre est détaillé en Annexe III.6.1. L'incertitude sur la détermination des fractions molaires est estimée à $\pm 0,001$.

Des analyses RMN de la phase hydrocarbure ont également été effectuées afin de vérifier la présence de liquide ionique. Un exemple de spectre est présenté en Annexe III.6.2.

III.4 Etude par spectroscopie RMN des interactions {Soluté - Liquide Ionique}

III.4.1 Etat de l'art

La Spectroscopie RMN est une technique largement utilisée afin de caractériser les interactions soluté - liquide ionique [1–4, 23–26].

HEADLEY et al. ont dans un premier temps étudié les déplacements chimiques des protons de deux LIs [BMIM][BF₄] et [BMIM][PF₆] dans neuf solvants différents tels que l'acétone, le méthanol ou l'éthanol [23]. Ils conclurent que l'anion BF₄⁻, moins volumineux, engendrait des interactions plus fortes avec le cation BMIM⁺ et ainsi le liquide ionique [BMIM][BF₄] était moins sensible aux effets de solvatation.

Par la suite, de nombreuses études se sont intéressées au système {eau + liquide ionique} [2, 24, 25]. ZHAO et al. ont étudié l'aggrégation des molécules de liquide ionique dans l'eau [25] et ont proposé une structure pour le système {eau + [OMIM][Br]}.

En 2004, SU et al. ont étudié les interactions entre le thiophène et trois liquides ioniques : [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆] et [EMIM][BF₄] grâce à la spectroscopie RMN du proton ¹H mais aussi du phosphore ³¹P et du fluor ¹⁹F [1]. Ils ont démontré que la dissolution des molécules de thiophène est dûe principalement à la mobilité et à la flexibilité de la paire cation-anion du LI. Ainsi, la solubilité du thiophène dans le LI est dûe à la taille et à la structure de l'anion et du cation.

Plus récemment, GUTEL et al. ont analysé le système {toluène + LI} par RMN et ont pu avec l'aide de la dynamique moléculaire proposer une organisation de ce système [3].

Dans cette partie, des systèmes binaires {soluté + LI} de compositions connues sont analysés par spectrométrie RMN afin de comprendre l'organisation structurale de ces mélanges. Les systèmes binaires présentés sont : {thiophène + [BMIM][SCN]}, {thiophène + [DMIM][MP]} et {benzène + [BMIM][SCN]}. Les structures chimiques des solutés et des LIs ainsi que la numérotation des protons sont données dans le tableau III.3.

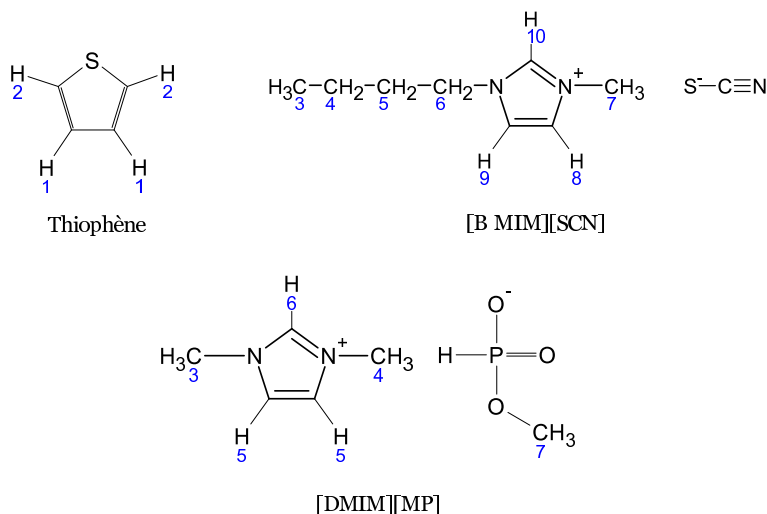


Figure III.3 – Structure et numérotation des protons du thiophène et des liquides ioniques

III.4.2 Etude du système {Thiophène + [BMIM][SCN]}

Les valeurs des déplacements chimiques δ de chaque proton du thiophène et du LI [BMIM][SCN] en fonction du rapport molaire R thiophène/[BMIM][SCN] sont listés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 – Déplacements chimiques en ppm des protons du thiophène et du liquide ionique purs et en mélange.* : $(\delta_0 - \delta_R)$ où δ_0 correspond au déplacement chimique 1H du thiophène ou du LI pur et δ_R au déplacement chimique 1H dans le mélange de rapport molaire R .

R	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)
Thiophène	7,258	7,380	-	-	-
3,95	7,121(-0,137)*	7,406(+0,026)*	0,908(-0,161)*	1,273(-0,087)*	1,745(-0,040)*
3,01	7,113(-0,145)*	7,412(+0,032)*	0,891(-0,144)*	1,258(-0,072)*	1,736(-0,049)*
1,99	7,09(-0,168)*	7,428(+0,048)*	0,824(-0,077)*	1,253(-0,067)*	1,727(-0,058)*
1,49	7,073(-0,185)*	7,433(+0,053)*	0,814(-0,067)*	1,213(-0,027)*	1,735(-0,050)*
1,00	7,059(-0,199)*	7,436(+0,056)*	0,795(-0,048)*	1,200(-0,014)*	1,737(-0,048)*
0,51	7,043(-0,215)*	7,442(+0,062)*	0,770(-0,023)*	1,178(-0,008)*	1,751(-0,034)*
[BMIM][SCN]	-	-	0,747	1,186	1,785
R	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)
Thiophène	-	-	-	-	-
3,95	4,104(-0,157)*	9,052(-0,097)*	7,406(-0,312)*	7,508(-0,280)*	3,785(-0,207)*
3,01	4,102(-0,159)*	9,029(-0,120)*	7,412(-0,306)*	7,515(-0,273)*	3,780(-0,212)*
1,99	4,115(-0,146)*	9,023(-0,126)*	7,478(-0,240)*	7,566(-0,222)*	3,821(-0,171)*
1,49	4,131(-0,130)*	9,03(-0,119)*	7,518(-0,200)*	7,603(-0,185)*	3,857(-0,135)*
1,00	4,160(-0,101)*	9,056(-0,093)*	7,652(-0,066)*	7,674(-0,114)*	3,879(-0,113)*
0,51	4,199(-0,062)*	9,093(-0,056)*	7,681(-0,037)*	7,717(-0,071)*	3,922(-0,070)*
[BMIM][SCN]	4,261	9,149	7,718	7,788	3,992

La figure III.4 montre les différents spectres obtenus pour le système {thiophène + [BMIM][SCN]} pour une gamme de déplacements chimiques comprise entre 6,6 et 9,4 ppm. Chaque proton est affecté au signal RMN lui correspondant.

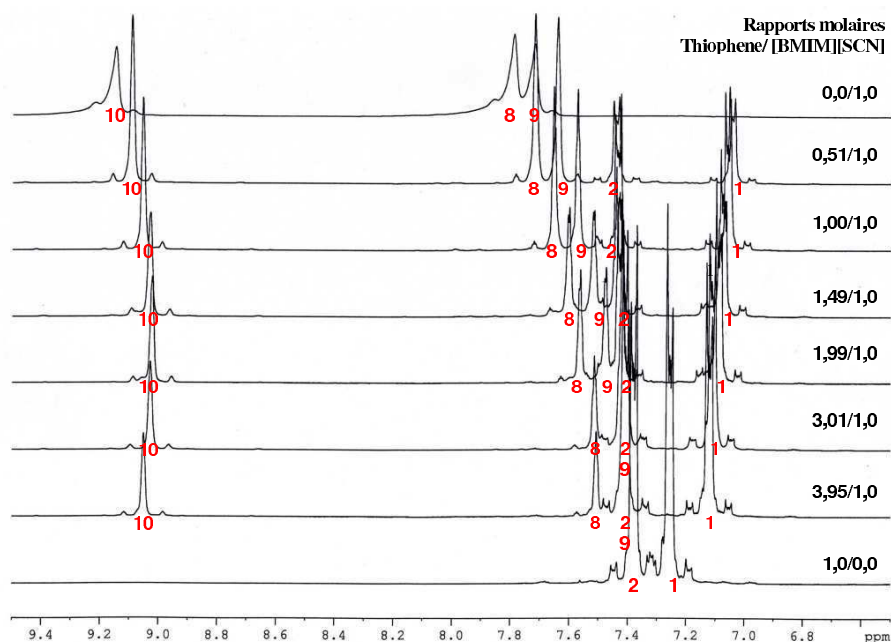


Figure III.4 – Spectres RMN ^1H pour différents rapports molaires Thiophène/[BMIM][SCN]

La variation des déplacements chimiques peut être expliquée par plusieurs contributions :

- **l'effet de dilution :**

La dilution de [BMIM][SCN] par le thiophène n'affaiblit pas les interactions coulombiques entre le cation et l'anion du liquide ionique. En effet, l'étude du diagramme de phases du système binaire {thiophène + [BMIM][SCN]} montre que le thiophène a une faible solubilité dans ce liquide ionique. C'est pourquoi l'effet de dilution n'entraînera pas de variation notable du déplacement chimique.

- **les interactions de type C – H $\cdots\pi$ entre le cation du LI et le thiophène :**

Les interactions de type C – H $\cdots\pi$ entre le cation imidazolium et le noyau aromatique du thiophène peuvent induire une variation des déplacements chimiques. En effet, les protons H(8) et H(9) sont reconnus pour former de fortes liaisons hydrogène. Néanmoins, les molécules de thiophène sont en compétition avec l'anion SCN^- du LI qui est susceptible d'être un meilleur accepteur de liaison hydrogène [27].

- **l'effet du champ électrostatique :**

L'effet du champ électrostatique peut être important lorsque le nuage électronique

entourant le proton est déplacé par un atome polaire lié chimiquement tel que le fluor. En particulier, cet effet a été reporté lors d'une étude sur les composés organiques cycliques fluorés [28]. Ici, cet effet n'a pas lieu d'être considéré car il n'y a pas d'atomes électronégatifs tels que le fluor. De plus des études sur les interactions entre le thiophène et les liquides ioniques [BMIM][BF₄] ou [BMIM][PF₆] ont montré que ce type d'effet pouvait être considéré comme négligeable [1].

- **le courant de cycle dû au noyau aromatique (i.e., les liaisons $\pi - \pi$) :**

En spectroscopie RMN, les composés aromatiques se caractérisent par leur capacité à présenter un courant de cycle. Ce dernier correspond à la migration des électrons délocalisés du système π sous l'influence du champ magnétique du spectromètre RMN. Cette circulation d'électrons génère un champ magnétique comme le ferait un courant électrique circulant dans une boucle de fil conducteur. Le champ magnétique généré occupe un volume spatial assez grand pour influencer le blindage des protons sur le cycle. Les noyaux situés dans un cône de part et d'autre du plan d'un cycle aromatique sont blindés par le champ induit alors que les noyaux situés dans le plan du cycle sont déblindés. Les zones propices au « blindage » ou au « déblindage » peuvent être visualisées par des cônes tels que représentés sur la figure III.5.

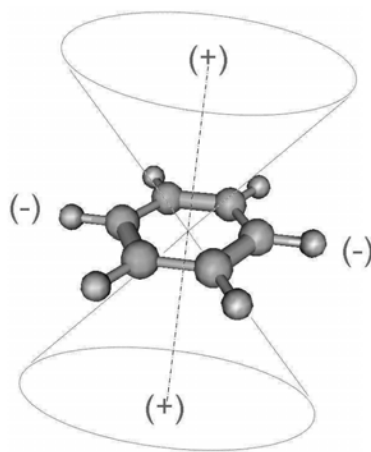


Figure III.5 – Anisotropie du benzène résultant de la circulation des électrons π . Les zones (+) sont propices au « blindage » alors que les zones (-) favorisent un « déblindage ».

Pour le système {thiophène + [BMIM][SCN]}, le thiophène et le liquide ionique présente tous les deux un noyau aromatique. L'effet du courant de cycle dans le thiophène pur est plus important que dans le liquide ionique car les molécules de thiophène sont fortement «empaquetées» alors que les cations BMIM⁺ sont séparés par l'anion SCN⁻ [29].

Lorsque la concentration en thiophène diminue, les valeurs des déplacements chimiques des protons H(1) du thiophène diminuent (les protons sont plus «blindés»)

alors que celles des protons H(2) augmentent.

Pour le cation BMIM⁺, les protons H(5), H(6) et H(7) subissent un effet de « blindage » lorsqu'ils sont en mélange avec le thiophène (i.e., les valeurs de δ diminuent). Ils se placeront donc préférentiellement dans les cônes propices au blindage du thiophène. Les protons H(3) et H(4), pour qui les valeurs de δ augmentent, subissent un effet de déblindage et se situent en dehors de cette zone.

La solubilité du thiophène dans le liquide ionique est de 3,95 moles de thiophène pour 1 mole de [BMIM][SCN]. Grâce à l'analyse RMN, la figure III.6 propose une possible organisation structurale pour le système {thiophène + [BMIM][SCN]}. Les quatre molécules de thiophène s'organisent avec le liquide ionique et forment un pseudo-tétraèdre avec l'atome de soufre pointé vers l'anion SCN⁻. Le cation BMIM⁺ se situe dans le cône de blindage du thiophène à cause des déplacements chimiques observés pour ce cation.

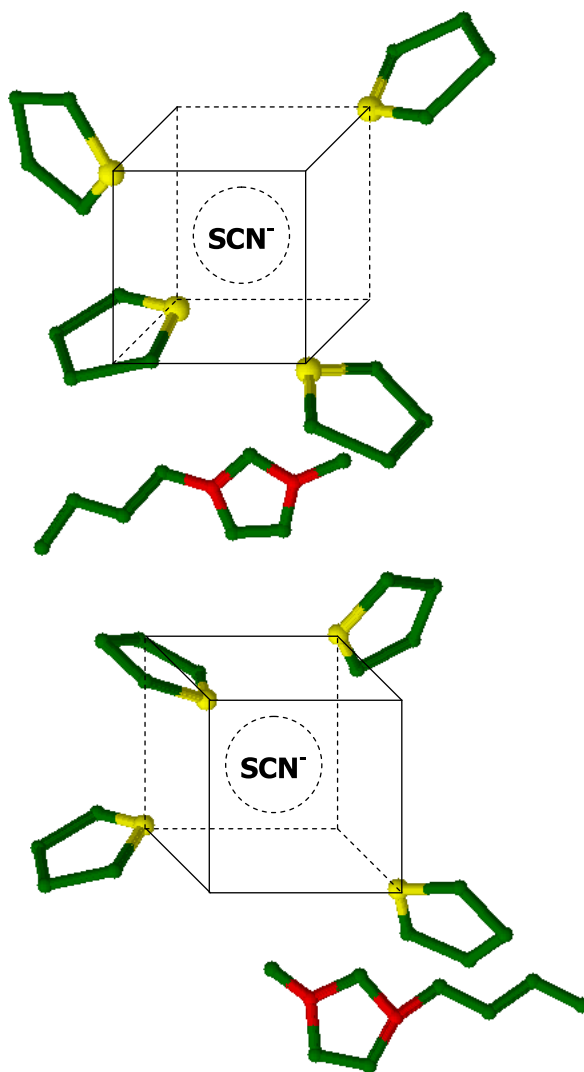


Figure III.6 – Organisation des molécules de thiophène dans [BMIM][SCN]

III.4.3 Etude du système {Thiophène + [DMIM][MP]}

La solubilité du thiophène dans le LI [DMIM][MP] est de 0,91 moles pour 1 mole de liquide ionique. Les spectres RMN ^1H obtenus pour différents rapports molaires thiophène/[DMIM][MP] sont présentés en Annexe III.6.3. Les variations des déplacements chimiques suivent la même tendance que celles observées pour le système {thiophène + [BMIM][SCN]} : les déplacements chimiques des protons H(1) et H(2) du thiophène augmentent lorsque ce dernier est en mélange avec le LI, alors que ceux du LI diminuent.

Afin d'obtenir également des informations sur les interactions entre le thiophène et l'anion méthylphosphonate, nous avons utilisé la RMN du phosphore ^{31}P . Les déplacements chimiques de l'atome de phosphore ont été mesurés pour différents rapports molaires thiophène/[DMIM][MP]. Aucune variation de ce déplacement chimique n'a été observée, indiquant de faibles interactions entre l'anion et la molécule de thiophène.

Le voisinage d'une molécule de thiophène peut donc être décrit par un excès de cations dans les régions polaires situées de part et d'autre du cycle aromatique (i.e., cônes de «blindage») alors que les anions se trouvent majoritairement dans le plan du cycle. Cette observation est en accord avec les travaux de HANKE [30].

La figure III.7 propose une organisation structurale possible pour le système binaire {thiophène + [DMIM][MP]}. Dans ce cas, la molécule de thiophène est située entre deux cycles aromatiques imidazolium avec lesquels elle interagit fortement. Les anions MP^- sont situés dans le plan du cycle aromatique de la molécule de thiophène.

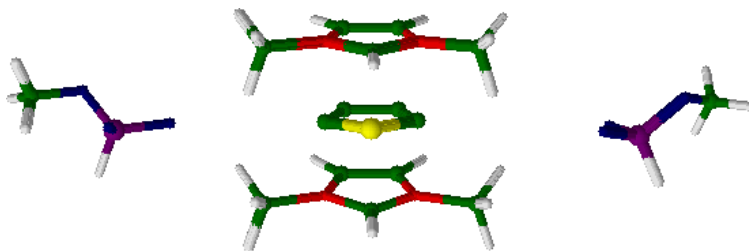


Figure III.7 – Organisation des molécules de thiophène dans [DMIM][MP]

III.4.4 Etude du système {Benzène + Liquide Ionique}

Pour le système {benzène + [BMIM][SCN]}, aucune variation de déplacements chimiques n'a été observée pour les protons du benzène pour des rapports molaires compris entre 0,1 et 1,91. Cette observation indique que les interactions entre le benzène et le liquide ionique sont faibles. Ce résultat est en accord avec les mesures d'équilibre liquide-liquide de ce système binaire : le benzène est peu miscible dans [BMIM][SCN].

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

De faibles variations de déplacements chimiques sont observées sur les protons du cation BMIM⁺ pour $R \geq 1,64$. Ces variations peuvent être expliquées par une diminution de la force des liaisons hydrogène C – H \cdots SCN⁻. En effet, les molécules de benzène sont en compétition avec l'anion SCN⁻. Ainsi, les variations de δ peuvent être corrélées à une modification de la structure du LI due à un changement des distances des liaisons cation – anion [29,30]. Cette observation est en accord avec les travaux de Gutel et al. sur les interactions entre le toluène et [BMIM][Tf₂N] [3].

Un comportement similaire pour le système {benzène + [DMIM][MP]} devrait être observé à cause de la très faible solubilité du benzène dans ce liquide ionique. Pour cette raison, ce système n'a pas été étudié.

III.5 Etude thermodynamique des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires {Soluté + n-alcane + Liquide Ionique }

L'étude RMN indique clairement que la solubilité de composés organiques dans le liquide ionique dépend fortement de la structure du liquide ionique. Afin de compléter cette étude et d'étudier le pouvoir séparatif des liquides ioniques, nous proposons d'étudier le diagramme d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires {soluté + n-alcane + LI }.

III.5.1 Etude des systèmes ternaires {benzène + n-heptane + LI}

Trois systèmes ternaires ont été étudiés : {benzène + n-heptane + [BMIM][BF₄]}, {benzène + n-heptane + [BMIM][SCN]} et {benzène + n-heptane + [DMIM][MP]} à 298,15 K, afin d'évaluer le pouvoir extractif des LIs sélectionnés pour la séparation d'un mélange composé aromatique + n-alcane [31]. Les compositions des lignes d'équilibre des trois systèmes ternaires sont présentées dans le tableau III.4. Les valeurs des coefficients de distribution du benzène β et des sélectivités heptane/benzène S ont été calculées à partir des équations III.34 et III.35 :

$$\beta = \frac{x_1^{II}}{x_1^I} \quad (\text{III.34})$$

et

$$S = \frac{x_1^{II} \cdot x_2^I}{x_1^I \cdot x_2^{II}} \quad (\text{III.35})$$

où x est la fraction molaire du constituant. Les indices 1 et 2 correspondent respective-

ment au soluté et au n-alcane. Les exposants I et II correspondent respectivement aux phases riches en n-alcane et en liquide ionique.

Les valeurs des coefficients de distribution et des sélectivités doivent être respectivement supérieures à 1 et 100 pour qu'un liquide ionique soit considéré comme un bon extractant.

Tableau III.4 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide des systèmes {benzène + n-heptane + LI}, coefficients de distribution du benzène β et sélectivités S n-heptane/benzène.

Phase riche en n-heptane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)							
0,0229	0,9771	0	0,0223	0,0053	0,9724	0,97	179,5
0,0830	0,9036	0,0134	0,0735	0,0085	0,9181	0,89	94,1
0,1536	0,8391	0,0073	0,1208	0,0060	0,8732	0,79	110,0
0,3916	0,6084	0	0,3090	0,0071	0,6839	0,79	67,6
0,5337	0,4663	0	0,4106	0,0075	0,5819	0,77	47,8
0,6248	0,3752	0	0,4967	0,0070	0,4963	0,79	42,6
0,7109	0,2891	0	0,5292	0,0067	0,4641	0,74	32,1
0,8676	0,1324	0	0,6731	0,0056	0,3213	0,78	18,3
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0223	0,9777	0	0,0446	0,0081	0,9474	2,00	238,4
0,0539	0,9461	0	0,0774	0,0078	0,9148	1,44	175,2
0,1497	0,8503	0	0,1549	0,0092	0,8358	1,03	95,2
0,3665	0,6335	0	0,3730	0,0096	0,6175	1,02	67,3
0,5094	0,4906	0	0,4876	0,0103	0,5021	0,96	45,8
0,6493	0,3507	0	0,5707	0,0090	0,4203	0,88	34,2
0,7055	0,2945	0	0,6152	0,0091	0,3757	0,87	28,2
0,824	0,1760	0	0,6961	0,0086	0,2953	0,84	17,2
Benzène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)							
0,0335	0,9665	0	0,0269	0,00054	0,9725	0,80	1434,5
0,1048	0,8952	0	0,0375	0,00038	0,9621	0,36	837,1
0,2060	0,7940	0	0,0550	0,00053	0,9444	0,27	399,9
0,4246	0,5754	0	0,0787	0,00039	0,9209	0,19	274,2
0,5880	0,4120	0	0,0982	0,00038	0,9014	0,17	180,2
0,6921	0,3079	0	0,1017	0,00048	0,8978	0,15	94,4
0,8665	0,1335	0	0,1186	0,00024	0,8812	0,14	77,4
0,9332	0,0668	0	0,1233	0,00017	0,8765	0,13	52,7

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide des trois systèmes sont représentés sur la figure III.8. Les diagrammes observés sont de type II, avec deux systèmes binaires qui présentent une lacune de miscibilité.

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

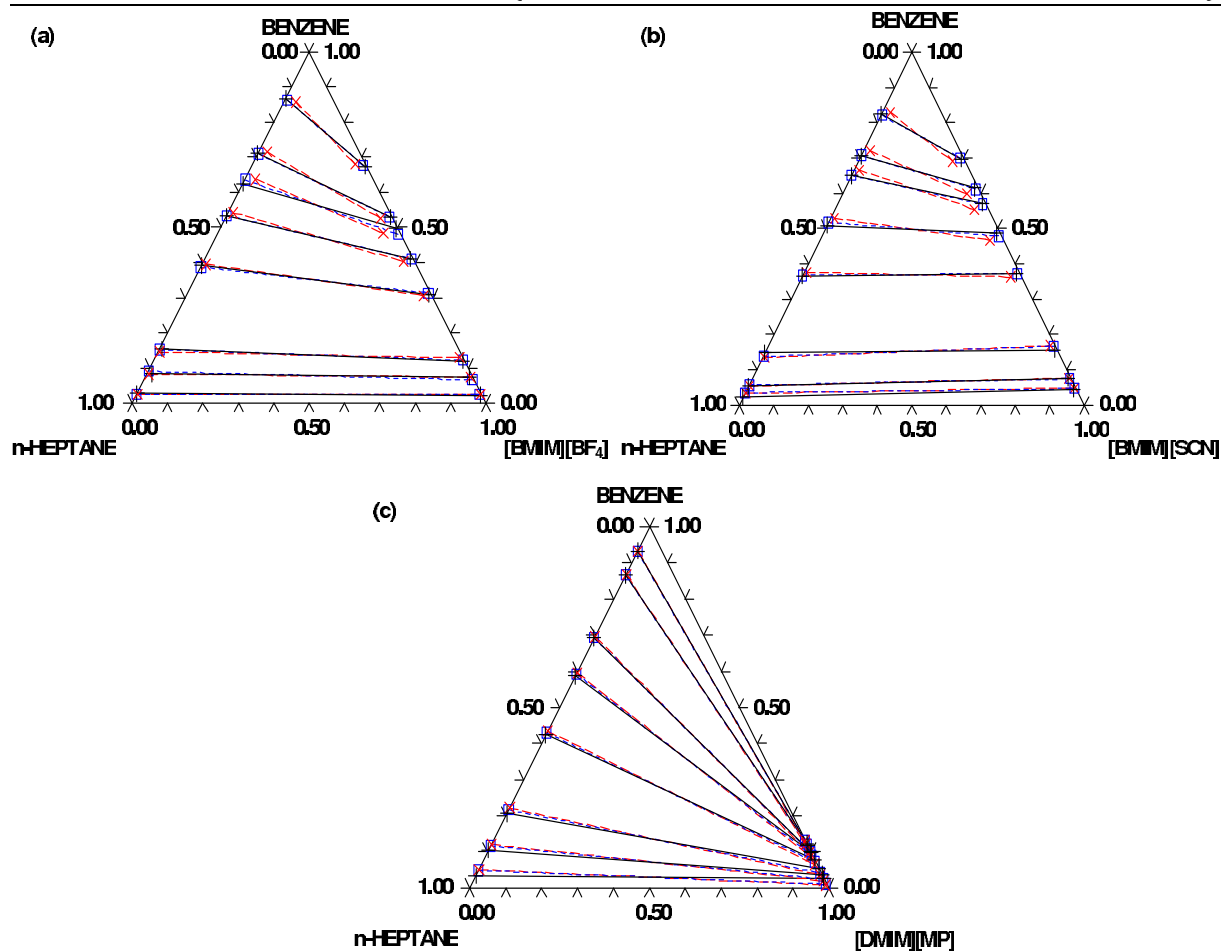


Figure III.8 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires { benzène + n-heptane + LI } à 298,15 K. (a) [BMIM][BF₄], (b) [BMIM][SCN] et (c) [DMIM][MP]. + et — : données expérimentales ; × et - - - : Corrélation NRTL et □ et . . . : Corrélation UNIQUAC.

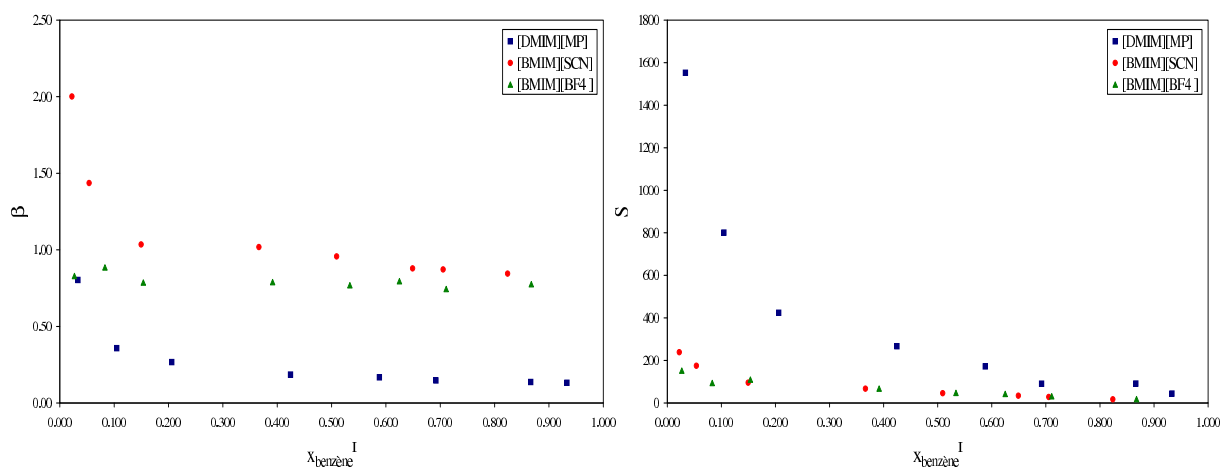


Figure III.9 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en benzène dans la phase n-heptane.

L'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en benzène est tracée sur la figure III.9. Les meilleures sélectivités sont obtenues avec le liquide ionique [DMIM][MP]. Cependant, pour qu'un liquide ionique soit un solvant d'extraction efficace, il doit avoir, certes, une bonne sélectivité mais aussi des valeurs de coefficients de distribution supérieures à 1. Or, ici, les valeurs de β obtenues avec le LI [DMIM][MP] sont toutes inférieures à 1. Les valeurs importantes de S sont dues à la très faible solubilité des n-alcane dans les liquides ioniques alkyimidazolium constitués d'une courte chaîne alkyle. Les valeurs de β des LIs [BMIM][BF₄] et [BMIM][SCN] sont proches pour des fractions molaires de benzène importantes. Néanmoins, pour de plus faibles concentrations en benzène, elles sont supérieures à 1. [BMIM][SCN] est donc le liquide ionique le plus performant pour l'extraction du benzène.

La séparation du mélange {benzène + n-heptane} grâce à l'utilisation des LIs a déjà été étudiée dans la littérature [32–35]. La figure III.10 compare les coefficients de distribution obtenus avec chaque liquide ionique à 298,15 K. Le liquide ionique [BMIM][SCN] fait partie des liquides ioniques les plus performants juste en dessous du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [35]. Néanmoins, les sélectivités n-heptane/benzène de ce dernier sont largement inférieures ($19,5 > S > 3,8$) à celles obtenues avec [BMIM][SCN] ($238,4 > S > 17,2$).

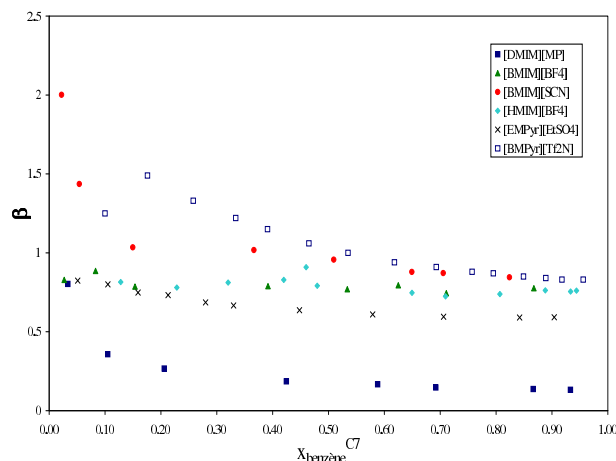


Figure III.10 – Coefficients de distribution du benzène pour différents liquides ioniques.

Afin de faciliter leur utilisation pour la simulation et le dimensionnement des procédés, les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées à l'aide des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC Δg_{ji} et Δu_{ji} ainsi que l'écart type σ sont donnés dans les tableaux III.5 et III.6. Les faibles valeurs de σ ainsi que la représentation des données calculées par NRTL et UNIQUAC (Figure III.8) indiquent que les deux modèles représentent correctement les données expérimentales pour de faibles teneurs en benzène. Les écarts entre les

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

données expérimentales et calculées augmentent dans la partie supérieure du diagramme. La corrélation est néanmoins meilleure avec le modèle UNIQUAC.

Tableau III.5 – Paramètres NRTL pour le système ternaire { benzène + n-heptane + LI }.

Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	2043	-134	0,3	0,0179
	13	6783	-1440		
	23	12837	12380		
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	2043	-134	0,3	0,0174
	13	8227	-2516		
	23	12112	12443		
Benzène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	2043	-134	0,3	0,0086
	13	12560	3349		
	23	24208	14009		

Tableau III.6 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire { benzène + n-heptane + LI }.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	-534	1215	0,0058
	13	1119	68	
	23	7053	487	
Benzène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	-534	1215	0,0054
	13	2288	-1009	
	23	5481	367	
Benzène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	-534	1215	0,0071
	13	6870	0	
	23	7926	640	

III.5.2 Séparation des mélange {thiophène + n-alcane} à l'aide des liquides ioniques

III.5.2.1 Etude des systèmes ternaires {thiophène + n-heptane + LI}

Trois systèmes ternaires ont été étudiés à 298,15 K : {thiophène + n-heptane + [BMIM][BF₄]}, {thiophène + n-heptane + [BMIM][SCN]} et {thiophène + n-heptane + [DMIM][MP]} [31]. Les compositions des lignes d'équilibre des trois systèmes ternaires sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide, coefficients de distribution du thiophène β et sélectivités S n-heptane/thiophène.

Phase riche en n-heptane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)							
0,0308	0,9692	0	0,0528	0,0044	0,9428	1,71	375,3
0,0939	0,9061	0	0,1520	0,0067	0,8412	1,62	217,6
0,1684	0,8316	0	0,2749	0,0081	0,7169	1,63	166,8
0,2640	0,7360	0	0,3905	0,0088	0,6006	1,48	123,1
0,3007	0,6993	0	0,4184	0,0089	0,5726	1,39	109,0
0,3858	0,6142	0	0,5007	0,0095	0,4898	1,30	84,4
0,5187	0,4813	0	0,5849	0,0101	0,4050	1,13	53,5
0,6034	0,3966	0	0,6319	0,0108	0,3573	1,05	38,3
0,7104	0,2896	0	0,6592	0,0097	0,3311	0,93	27,8
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0432	0,9568	0	0,0899	0,0070	0,9031	2,08	284,4
0,1085	0,8915	0	0,2069	0,0080	0,7851	1,91	212,5
0,1732	0,8268	0	0,3191	0,0085	0,6724	1,84	179,3
0,3234	0,6766	0	0,4428	0,0093	0,5478	1,37	99,2
0,3536	0,6464	0	0,5405	0,0104	0,4491	1,53	94,9
0,3753	0,6247	0	0,5409	0,0100	0,4491	1,44	90,0
0,6080	0,3920	0	0,6461	0,0105	0,3434	1,06	39,8
0,7517	0,2483	0	0,6813	0,0109	0,3077	0,91	20,6
0,8304	0,1696	0	0,7032	0,0107	0,2861	0,85	13,4
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)							
0,0284	0,9716	0	0,0314	0,0008	0,9678	1,11	1370,1
0,0554	0,9446	0	0,0443	0,0007	0,9550	0,80	1074,3
0,0986	0,9014	0	0,0704	0,0006	0,9291	0,71	1152,3
0,1861	0,8139	0	0,0951	0,0007	0,9042	0,51	590,9
0,3424	0,6576	0	0,1335	0,0007	0,8658	0,39	349,1
0,5310	0,4690	0	0,1687	0,0004	0,8309	0,32	388,6
0,6828	0,3172	0	0,1810	0,0004	0,8186	0,27	237,6
0,7787	0,2213	0	0,1938	0,0003	0,8059	0,25	178,5
0,8983	0,1017	0	0,2137	0,0002	0,7861	0,24	109,6

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide des trois systèmes sont représentés sur la figure III.11. Les diagrammes observés sont de type II. Deux systèmes binaires {n-heptane + LI} et {thiophène + LI} présentent des miscibilités partielles.

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

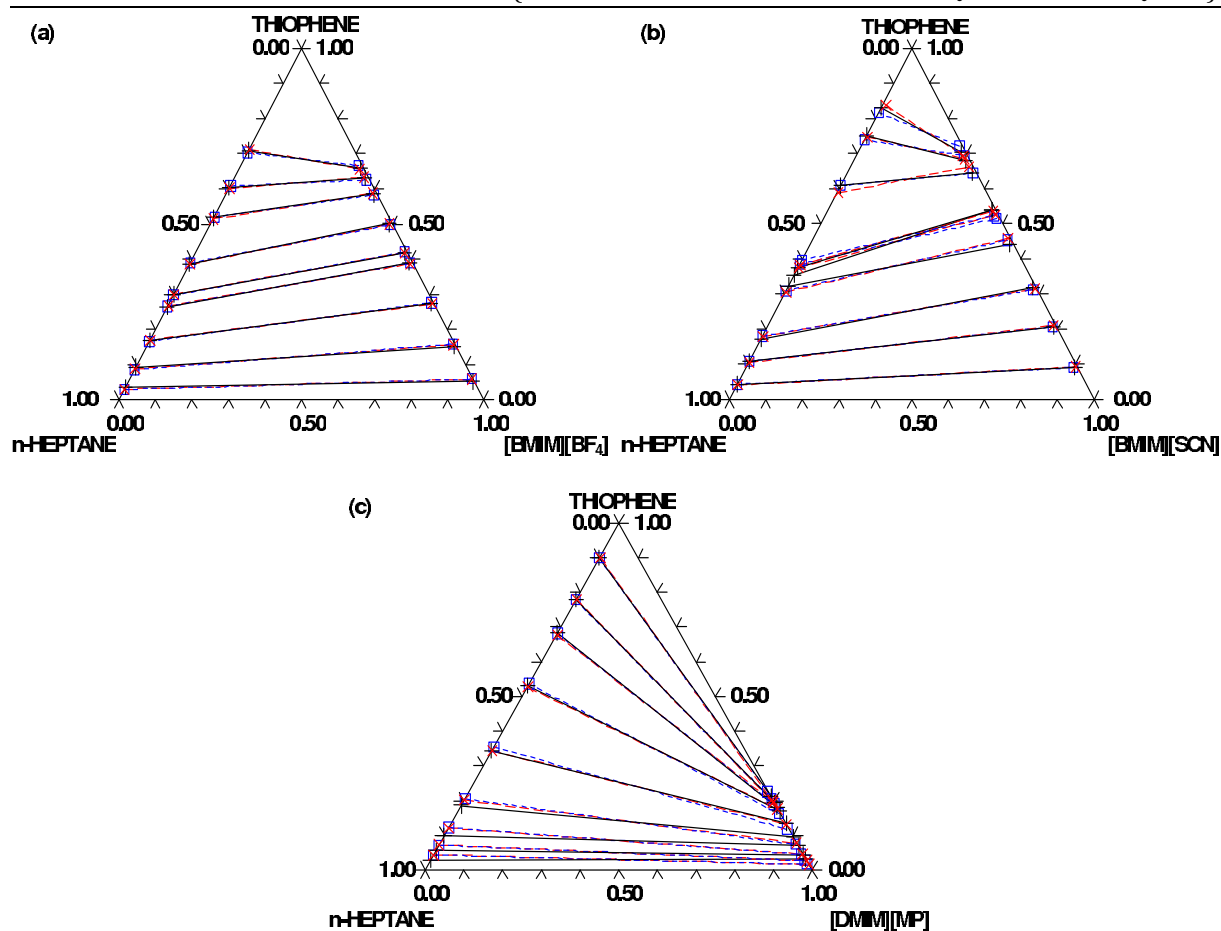


Figure III.11 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires { thiophène + n-heptane + LI} à 298,15 K. (a) [BMIM][BF₄], (b) [BMIM][SCN] et (c)[DMIM][MP]. + et — : données expérimentales; × et - - - : Corrélation NRTL et □ et - - - : Corrélation UNIQUAC.

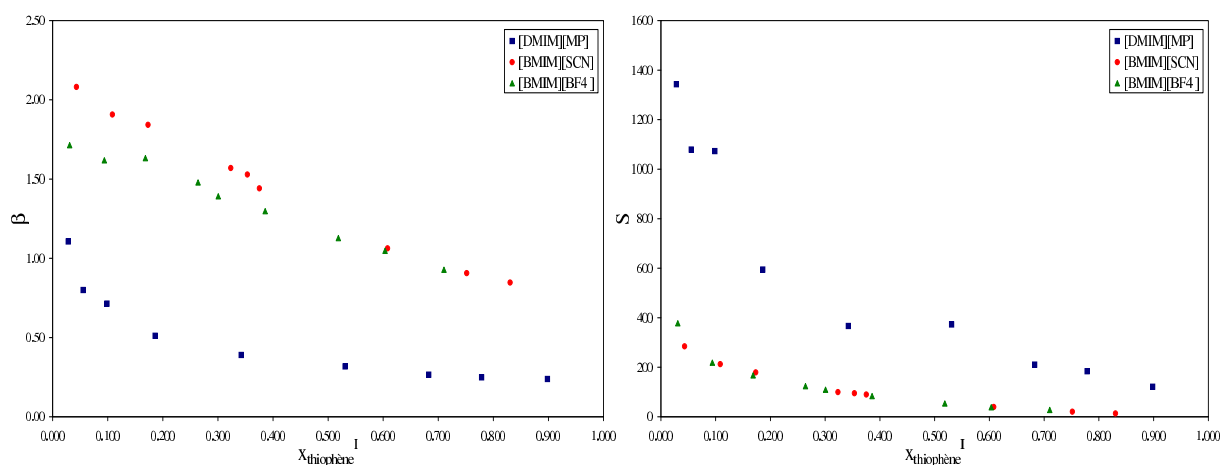


Figure III.12 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en thiophène dans la phase n-heptane.

La figure III.12 présente l'évolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en thiophène. Les coefficients de distribution du thiophène sont inférieurs avec le LI [DMIM][MP]. [BMIM][BF₄] et [BMIM][SCN] présentent des valeurs de β supérieures à 1. Cela traduit une solubilité du thiophène inférieure dans le LI [DMIM][MP]. Ces résultats sont en accord avec l'étude RMN réalisée sur les systèmes binaires. Les valeurs de β les plus élevées sont obtenues avec [BMIM][SCN]. La forte solubilité du thiophène dans ce liquide ionique peut être expliquée par les fortes interactions décrites lors de l'étude RMN III.4.2.

Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées à l'aide des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC Δg_{ji} et Δu_{ji} ainsi que l'écart type σ sont donnés dans les tableaux III.8 et III.9. Les deux modèles donnent des corrélations satisfaisantes.

Tableau III.8 – Paramètres NRTL pour le système ternaire {thiophène + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	7787	-314	0,3	0,0110
	13	11380	-1934		
	23	18548	12694		
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	7787	-314	0,3	0,0027
	13	11597	-2428		
	23	12372	13084		
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	7787	-314	0,3	0,0096
	13	11727	2508		
	23	24271	16751		

Tableau III.9 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire {thiophène + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	426	340	0,0042
	13	5883	-1906	
	23	2107	1436	
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	426	340	0,0120
	13	9230	-2358	
	23	7530	-274	
Thiophène (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	426	340	0,0116
	13	7181	-326	
	23	5049	619	

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE
 SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

III.5.2.2 Etude des systèmes ternaires { thiophène + n-alcane + [BMIM][SCN] }

D'après les résultats de l'étude précédente, [BMIM][SCN] est le liquide ionique le plus performant pour la séparation d'un mélange {thiophène + n-heptane}. Nous avons donc choisi ce liquide ionique afin d'examiner l'influence de la longueur de la chaîne alcane sur la séparation. Pour cela, deux systèmes ternaires ont été étudiés en plus du système {thiophène + n-heptane + [BMIM][SCN]} : {thiophène + n-octane + [BMIM][SCN]} et {thiophène + n-nonane + [BMIM][SCN]}.

Les compositions des lignes d'équilibre des deux systèmes ternaires sont présentées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide du système { thiophène + n-alcane + [BMIM][SCN] }, coefficients de distribution du thiophène β et sélectivités S n-alcane/thiophène.

Phase riche en n-alcane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
Thiophène(1)+n-octane(2)+[BMIM][SCN](3)							
0,0212	0,9788	0	0,1158	0,0136	0,8707	5,46	393,1
0,0505	0,9495	0	0,2139	0,0139	0,7722	4,24	289,3
0,0773	0,9227	0	0,3082	0,0141	0,6777	3,99	260,9
0,0988	0,9012	0	0,4241	0,0170	0,5590	4,29	227,6
0,1481	0,8519	0	0,5202	0,0183	0,4615	3,51	163,5
0,1680	0,8320	0	0,5531	0,0174	0,4294	3,29	157,4
0,2755	0,7245	0	0,6682	0,0190	0,3129	2,43	92,5
0,4283	0,5717	0	0,7522	0,0206	0,2271	1,76	48,7
Thiophène (1) + n-nonane(2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0560	0,9440	0	0,2127	0,0061	0,7812	3,80	587,8
0,0887	0,9113	0	0,2913	0,0071	0,7016	3,28	421,5
0,1425	0,8575	0	0,4004	0,0074	0,5922	2,81	325,6
0,1949	0,8051	0	0,4844	0,0078	0,5078	2,49	256,5
0,2835	0,7165	0	0,5415	0,0080	0,4505	1,91	171,1
0,3301	0,6699	0	0,6204	0,0088	0,3708	1,88	143,1
0,4436	0,5564	0	0,6960	0,0092	0,2947	1,57	94,9
0,5415	0,4585	0	0,7389	0,0103	0,2508	1,36	60,7

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide des trois systèmes sont représentés sur la figure III.13. Les diagrammes observés sont de type II.

L'évolution des coefficients de distribution du thiophène et des sélectivités n-alcane/thiophène en fonction de la fraction molaire en thiophène est tracée sur la figure III.14. Pour de faibles fractions molaires en thiophène, les valeurs des sélectivités diminuent avec une augmentation du nombre d'atomes de carbone constituant l'alcane. Ceci est dû à

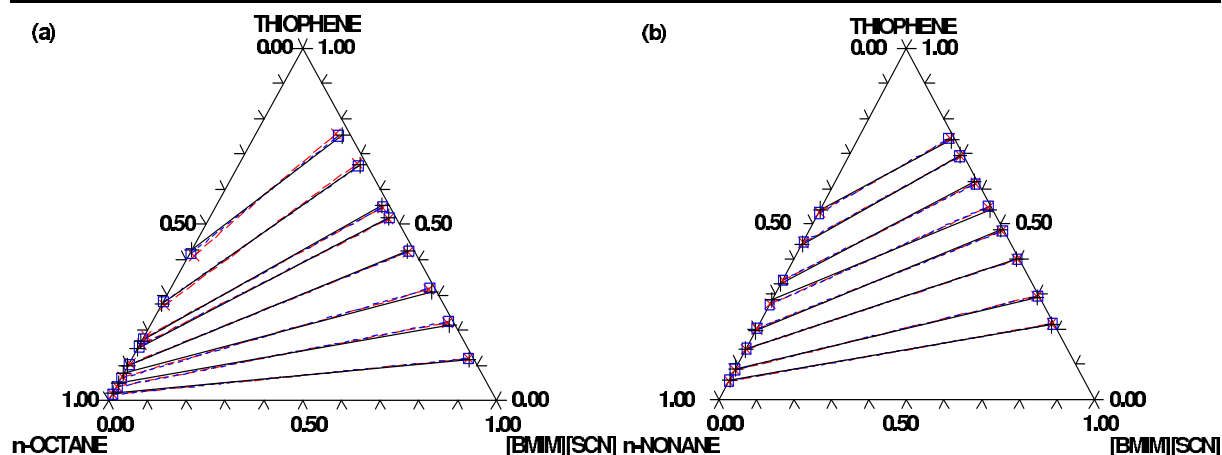


Figure III.13 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires { thiophène + n-alcane + [BMIM][SCN]} à 298,15 K. + et \square : données expérimentales ; \times et $---$: Corrélation NRTL et \square et $---$: Corrélation UNIQUAC.

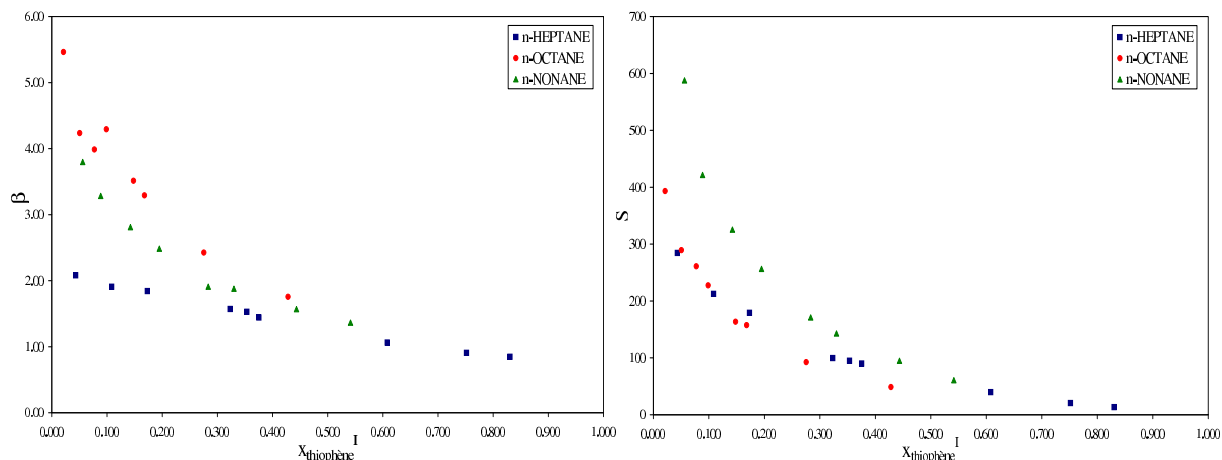


Figure III.14 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en thiophène dans la phase n-alcane.

une diminution de la solubilité des n-alcane dans les LIs lorsque leur longueur de chaîne augmente. Les valeurs de S n-heptane/thiophène et n-octane/thiophène sont voisines pour des concentrations plus élevées en thiophène.

Les valeurs des coefficients de distribution diminuent lorsque le n-octane est remplacé par le n-nonane, cependant les valeurs de β du thiophène avec le n-heptane sont nettement inférieures aux deux précédentes. ALONSO et al. ont étudié l'influence de la longueur de chaîne du n-alcane sur l'extraction du thiophène par les LIs [12, 14, 36]. Ils observent une diminution des coefficients de distribution lorsque le n-heptane est remplacé par le n-dodécane ou encore par le n-hexadécane. Cependant pour des n-alcane plus légers (n-hexane et n-heptane), les valeurs de β ne suivent pas cette tendance.

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées à l'aide des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC Δg_{ji} et Δu_{ji} ainsi que l'écart type σ sont donnés dans les tableaux III.11 et III.12. Les deux modèles donnent des corrélations satisfaisantes.

Tableau III.11 – Paramètres NRTL pour le système ternaire {thiophène + n-alcane + LI}.

Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
Thiophène (1) + n-octane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	7494	-1742	0,3	0,0084
	13	1604	-5229		
	23	14264	8981		
Thiophène (1) + n-nonane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	7825	-4911	0,3	0,0046
	13	13297	-9052		
	23	15663	11891		

Tableau III.12 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire {thiophène + n-alcane + LI}.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
Thiophène (1) + n-octane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	213	306	0,0061
	13	-417	-1253	
	23	1386	740	
Thiophène (1) + n-nonane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	1213	-941	0,0057
	13	-801	-1236	
	23	3517	403	

III.5.3 Séparation des mélanges {alcool primaire + n-alcane} à l'aide des liquides ioniques

Afin d'évaluer la capacité des liquides ioniques à extraire des alcools primaires en vue de la synthèse des biocarburants, l'étude de neuf systèmes ternaires a été réalisée à 298,15 K : {1-propanol + n-heptane + [BMIM][BF₄]}, {1-propanol + n-heptane + [BMIM][SCN]}, {1-propanol + n-heptane + [DMIM][MP]}, {1-butanol + n-heptane + [BMIM][BF₄]}, {1-butanol + n-heptane + [BMIM][SCN]}, {1-butanol + n-heptane + [DMIM][MP]}, {1-pentanol + n-heptane + [BMIM][BF₄]}, {1-pentanol + n-heptane + [BMIM][SCN]}, {1-pentanol + n-heptane + [DMIM][MP]}. Les compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide ainsi que les coefficients de distribution de l'alcool primaire et les sélectivités n-heptane/alcool sont présentés en Annexe III.6.4 dans les tableaux III.19, III.20 et III.21.

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide des neuf systèmes sont représentés sur les figures III.15, III.17 et III.19. Les diagrammes observés sont de type II.

Les figures III.16, III.18 et III.20 montrent l'évolution du logarithme décimal des coefficients de distribution et des sélectivités. Pour tous les systèmes étudiés, les liquides ioniques présentent des coefficients de distribution largement supérieurs à 1, ce qui indique une très forte solubilité des alcools primaires dans les liquides ioniques. Ils présentent également des sélectivités n-heptane/alcool très élevées et voisines. Il est difficile compte tenu des valeurs similaires de tirer une conclusion sur le meilleur liquide ionique. Néanmoins, les valeurs de β sont supérieures avec le liquide ionique [DMIM][MP], en particulier pour les systèmes constitués du 1-butanol et 1-pentanol.

Les valeurs des sélectivités diminuent lorsque la longueur de la chaîne augmente.

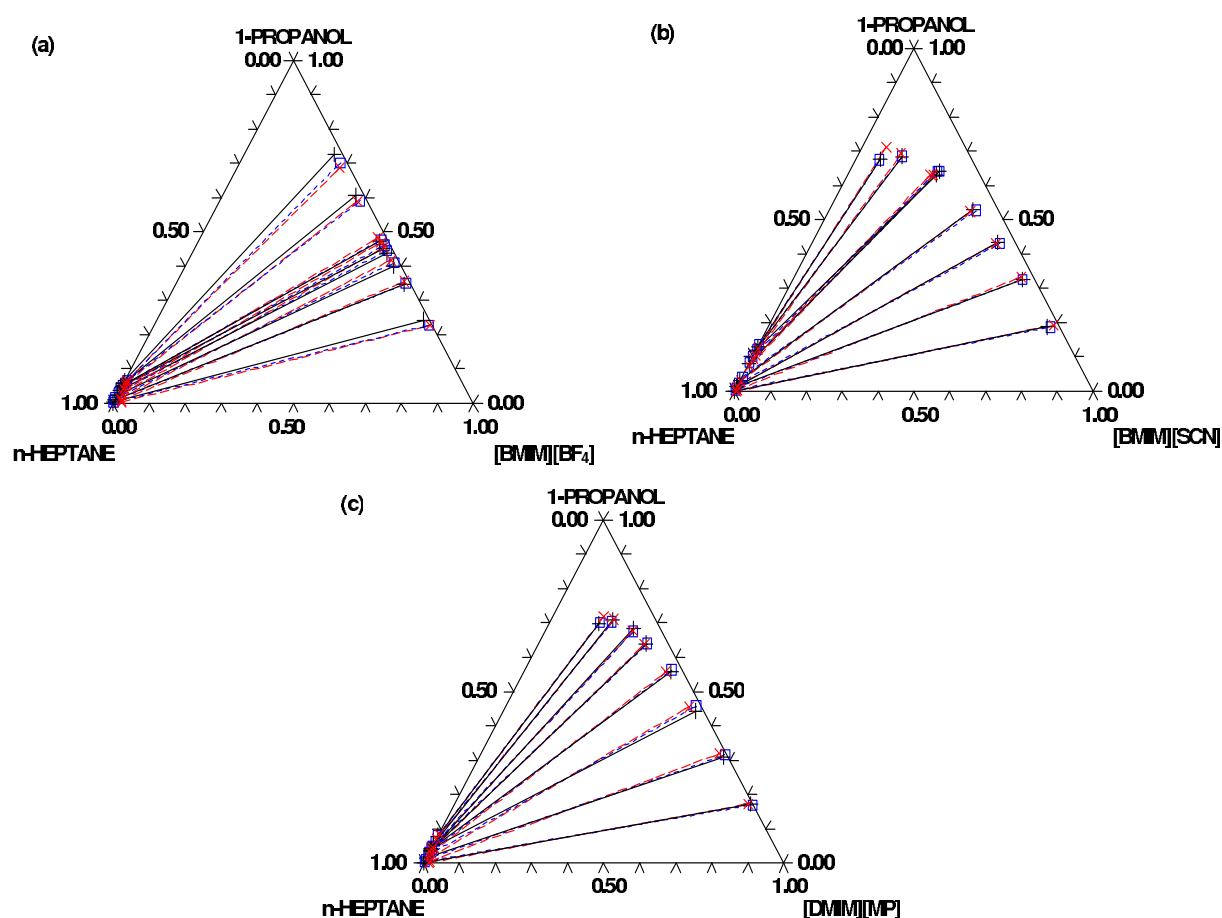


Figure III.15 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires {1-propanol + n-heptane + LI} à 298,15 K. (a) [BMIM][BF₄], (b) [BMIM][SCN] et (c) [DMIM][MP]. + et — : données expérimentales; × et - - - : Corrélation NRTL et □ et - - - : Corrélation UNIQUAC.

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

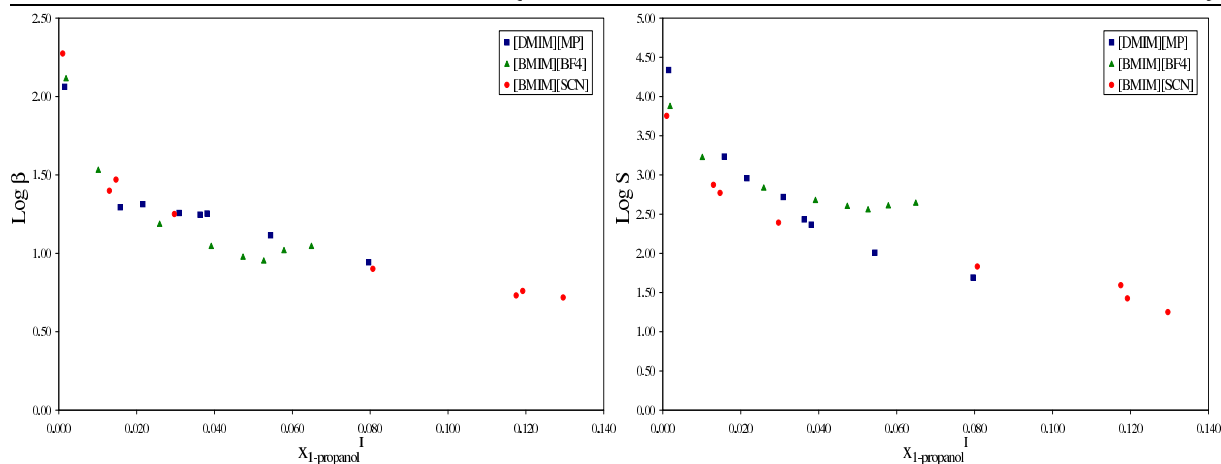


Figure III.16 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-propanol dans la phase n-heptane.

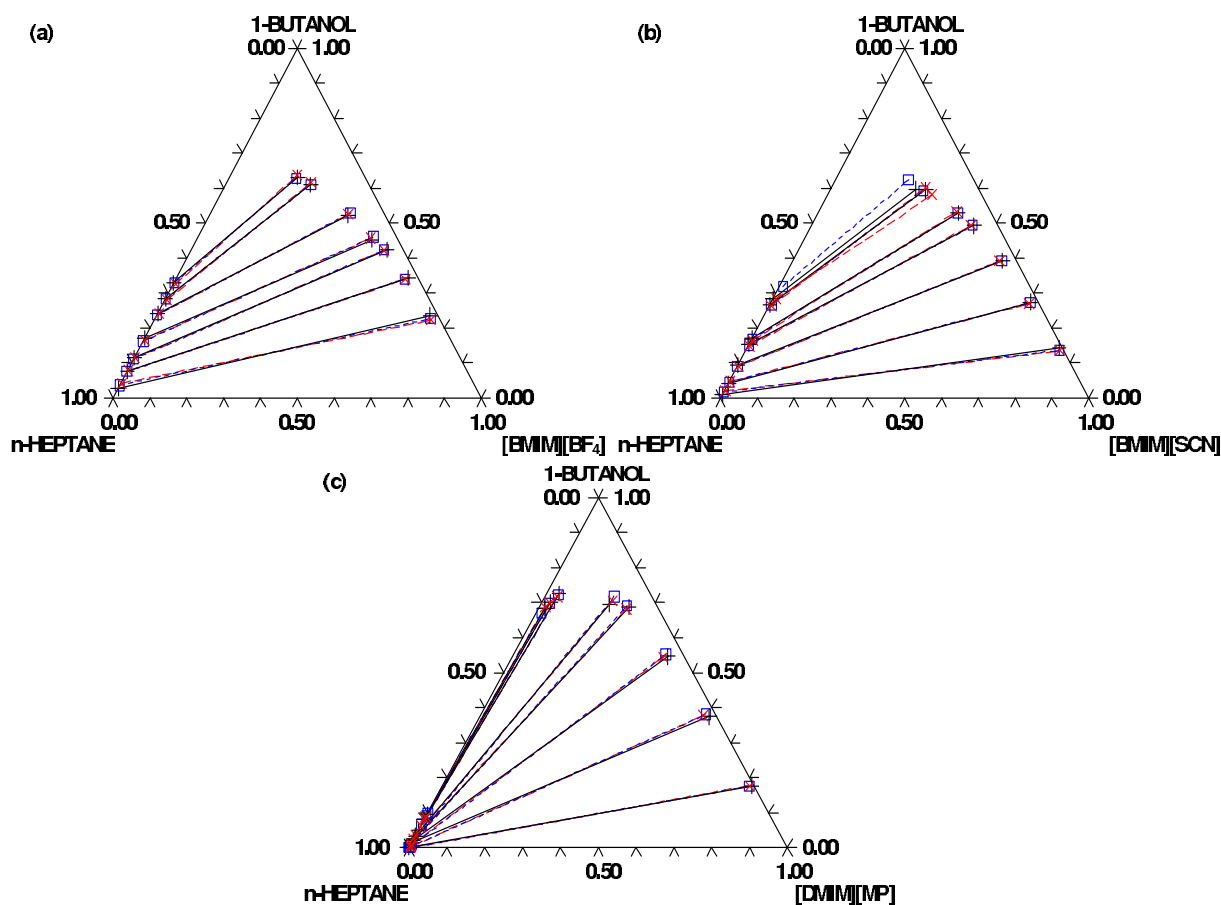


Figure III.17 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires {1-butanol + n-heptane + LI} à 298,15 K. (a) [BMIM][BF₄], (b) [BMIM][SCN] et (c) [DMIM][MP]. + et - : données expérimentales ; x et - - - : Corrélation NRTL et □ et - - - : Corrélation UNIQUAC.

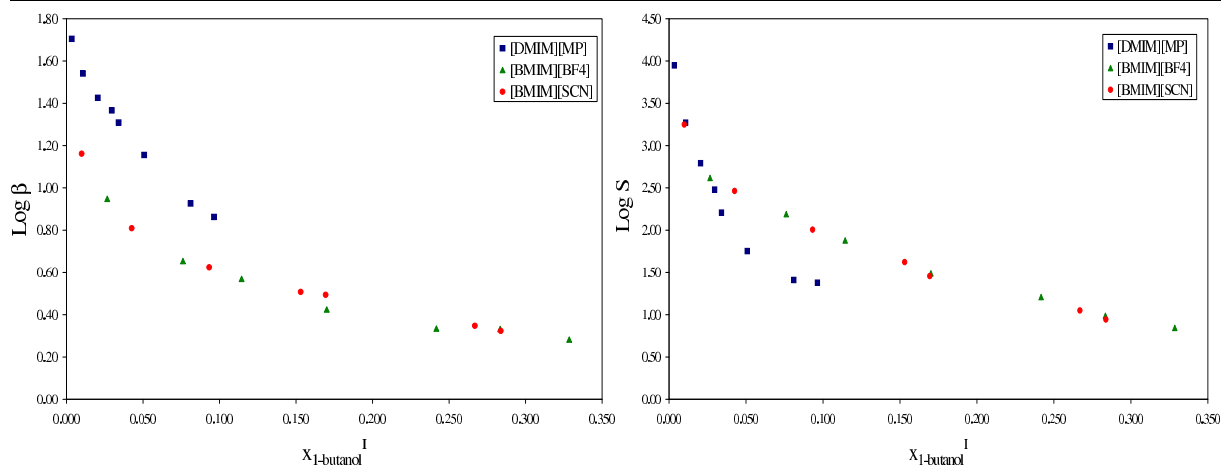


Figure III.18 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-butanol dans la phase n-heptane.

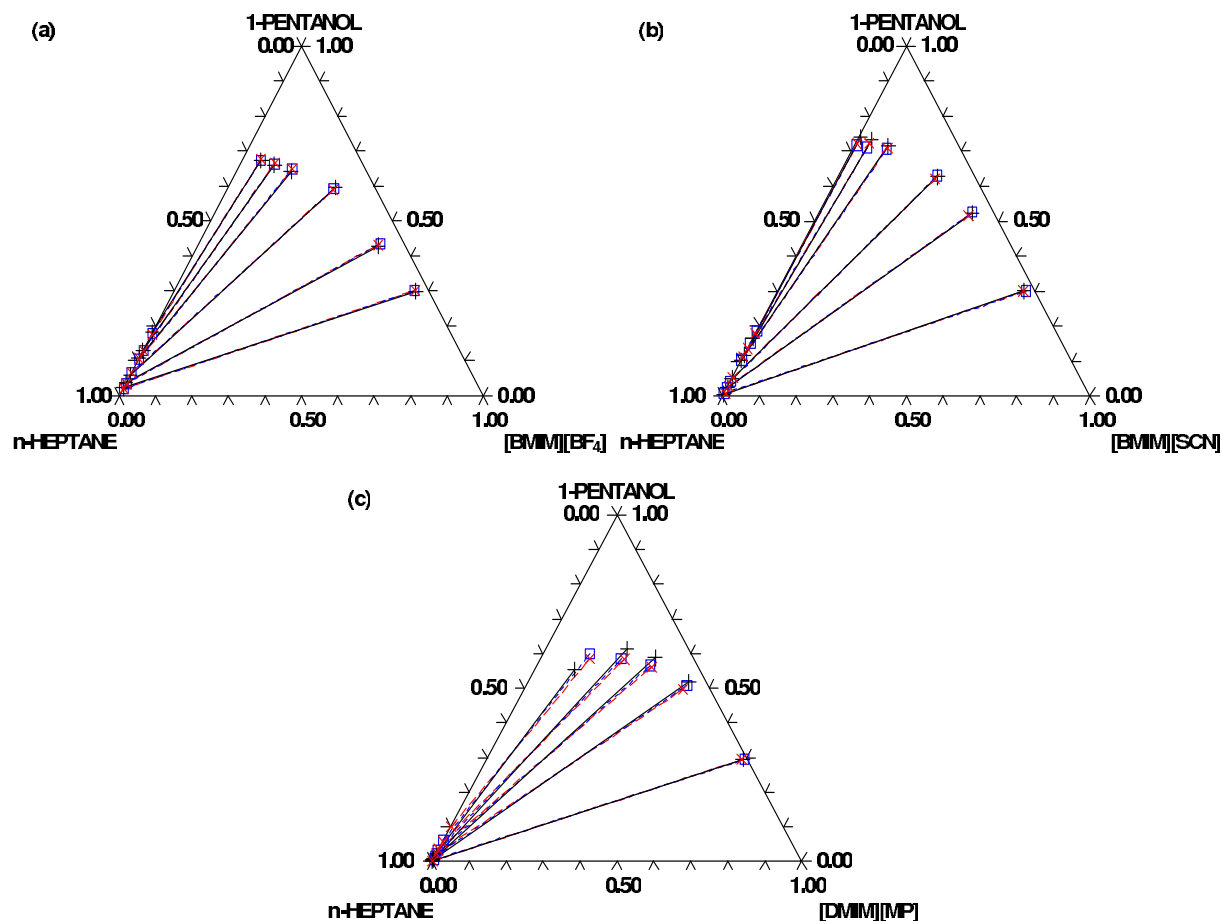


Figure III.19 – Diagrammes de phases des systèmes ternaires {1-pentanol + n-heptane + LI} à 298,15 K. (+ et - : données expérimentales; x et - - - : Corrélation NRTL et □ et - - - : Corrélation UNIQUAC.

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

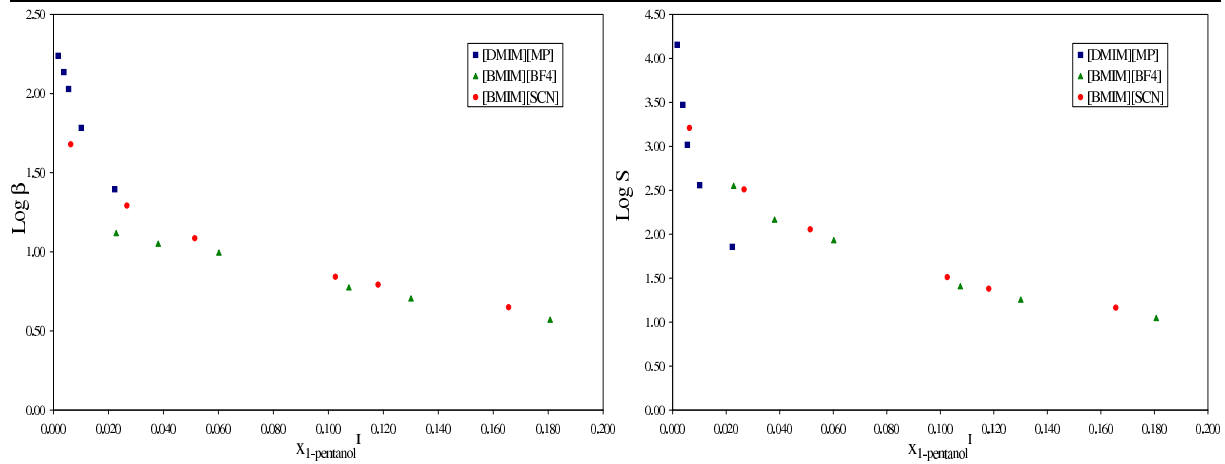


Figure III.20 – Evolution des coefficients de distribution et des sélectivités en fonction de la fraction molaire en 1-pentanol dans la phase n-heptane.

Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide ont été corrélées à l'aide des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC Δg_{ji} et Δu_{ji} ainsi que l'écart type σ sont donnés dans les tableaux III.13, III.14, III.15, III.16, III.17 et III.18. Les deux modèles donnent des corrélations satisfaisantes.

Tableau III.13 – Paramètres NRTL pour le système ternaire {1-propanol + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF4] (3)	12	3329	4317	0,3	0,0138
	13	20293	1888		
	23	7277	13117		
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	3329	4317	0,3	0,0163
	13	14612	-7674		
	23	6963	10601		
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	3329	4317	0,3	0,0113
	13	-12225	1926		
	23	2737	11459		

Tableau III.14 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire {1-propanol + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF4] (3)	12	-754	2798	0,0091
	13	755	-155	
	23	6284	262	
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	-754	2798	0,0067
	13	3323	-2889	
	23	2366	2960	
1-propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	-754	2798	0,0059
	13	-2202	681	
	23	3004	76	

Tableau III.15 – Paramètres NRTL pour le système ternaire {1-butanol + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF4] (3)	12	2186	5815	0,3	0,0062
	13	9123	188		
	23	12606	11129		
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	2186	5815	0,3	0,0073
	13	9349	-184		
	23	11501	12188		
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	2186	5815	0,3	0,0064
	13	21122	-9010		
	23	9789	12870		

Tableau III.16 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire {1-butanol + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF4] (3)	12	-1201	3410	0,0054
	13	-1277	2119	
	23	5570	88	
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	-1201	3410	0,0108
	13	8301	-5718	
	23	21440	244	
1-butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	-1201	3410	0,0116
	13	960	-1032	
	23	2715	661	

III.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DE SYSTÈMES TERNAIRES {SOLUTÉ + N-ALCANE + LIQUIDE IONIQUE }

Tableau III.17 – Paramètres NRTL pour le système ternaire {1-pentanol + n-heptane + LI}.

hline Système ternaire	ij	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	Δg_{ji} (J.mol ⁻¹)	α	σ
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	2500	4120	0,3	0,0035
	13	1872	-2956		
	23	13008	12087		
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	2500	4120	0,3	0,0031
	13	-23270	-2738		
	23	-2805	15307		
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	2500	4120	0,3	0,0090
	13	-59	-4610		
	23	9261	11677		

Tableau III.18 – Paramètres UNIQUAC pour le système ternaire {1-pentanol + n-heptane + LI}.

Système ternaire	ij	Δu_{ij} (J.mol ⁻¹)	Δu_{ji} (J.mol ⁻¹)	σ
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)	12	41	1323	0,0034
	13	3170	-2430	
	23	1236	1124	
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)	12	41	1323	0,0022
	13	26700	-4080	
	23	850	3809	
1-pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)	12	41	1323	0,0090
	13	5120	-3644	
	23	1706	902	

Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude par spectroscopie RMN nous a permis de comprendre les interactions entre le thiophène ou le benzène avec les liquides ioniques [BMIM][SCN] et [DMIM][MP]. Dans le cas des fortes interactions soluté-liquide ionique, nous avons proposé une possible organisation structurale pour ces systèmes. Cette étude a été complétée par l'évaluation de trois liquides ioniques [BMIM][BF₄], [BMIM][SCN] et [DMIM][MP] pour trois problèmes de séparation liquide-liquide fréquemment rencontrés dans l'industrie chimique :

- l'extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage ;
- la désulfuration des carburants ;

- la séparation des mélanges {alcool + alcane} pour la synthèse des biocarburants.

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide ont été mesurés pour 17 systèmes ternaires. Les données expérimentales ont été représentés correctement avec les modèles NRTL et UNIQUAC. Le liquide ionique [BMIM][SCN] semble être un excellent choix pour l'extraction du benzène ou la désulfuration des biocarburants. Le liquide ionique [DMIM][MP] est lui un bon solvant pour l'extraction des alcools primaires.

III.6 Annexes

III.6.1 Densimètre à tube vibrant ANTON PAAR DMA 601

III.6.1.1 Principe du densimètre

L'appareil utilisé est un densimètre à tube vibrant de haute précision Anton Paar avec unité de contrôle comportant une cellule de mesure DMA601. L'élément principal de ce type de densimètre est un tube en U dont les deux extrémités (Entrée/Sortie du fluide) sont fixées dans une masse immobile. Le principe de mesure est basé sur la détermination de la période d'oscillation de la partie en U du tube, soumise à une excitation électromagnétique (Figure III.21).

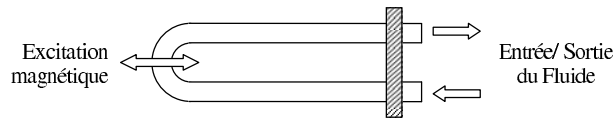


Figure III.21 – Schéma de principe du densimètre à tube vibrant

D'après KRATKY et al. [37], la caractérisation du comportement mécanique du tube en réponse à l'excitation permet de relier directement la densité du fluide à la période d'oscillation tel que :

$$\tau = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{m_0 + V_0 \cdot \rho}{K}} \quad (\text{III.36})$$

τ est la période d'oscillation du tube, m_0 est la masse propre du tube, V_0 est le volume interne du tube et K représente la constante de raideur du tube. A partir de composés connus, on procède à des mesures différentielles d'oscillations en remplissant successivement la cellule : on établit ainsi l'étalonnage de l'appareil en déterminant les paramètres A et B de fonctionnement selon la relation :

$$\tau^2 = A \cdot \rho + B \text{ Avec } A = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot V_0}{K} \text{ et } B = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot m_0}{K} \quad (\text{III.37})$$

En toute rigueur, les paramètres sont définis à partir d'un couple étalon. Compte tenu du haut degré de précision exigé et sachant que le coefficient d'élasticité K n'est véritablement constant (et donc la relation III.37 valable à la précision souhaitée) que dans un domaine restreint de masse volumique, il s'avère donc nécessaire d'utiliser des étalons de masses volumiques aussi proches que possible de celles des produits utilisés.

III.6.1.2 Description de l'appareillage

La cellule de mesure est constituée d'un tube en verre borosilicaté. Le tube vibrant possède une double paroi dans laquelle circule un fluide thermostaté qui permet une mise en équilibre thermique en quelques minutes, contrôlable par une sonde de résistance placée dans un puits thermométrique. Un dispositif en téflon est raccordé à la cellule pour permettre les injections de produits. Un éclairage de la cellule permet de contrôler visuellement l'introduction du liquide.

La précision théorique est de 10^{-6} g.cm $^{-3}$. Dans la pratique, pour une stabilité thermique de 0,01 K, la précision obtenue est de l'ordre de 10^{-5} g.cm $^{-3}$.

III.6.1.3 Etalonnage du densimètre

Afin de déterminer les constantes A et B, il est nécessaire de réaliser une calibration du densimètre. Trois fluides de références ont été sélectionnés : le n-heptane, l'acétate d'éthyle et le tétrachlorométhane. Les masses volumiques de ces fluides sont connues avec précision à 298,15 K et tirées de la littérature [38–40].

La figure III.22 présente la droite d'étalonnage du densimètre ainsi que les paramètres A et B.

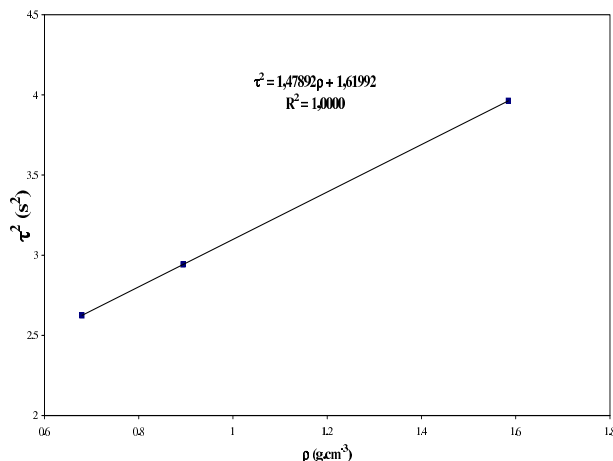


Figure III.22 – Etalonnage du densimètre réalisé à 298,15 K

III.6.2 Spectre RMN ^1H de la phase riche en n-heptane du mélange ternaire {Benzène + n-Heptane + [BMIM][SCN]}

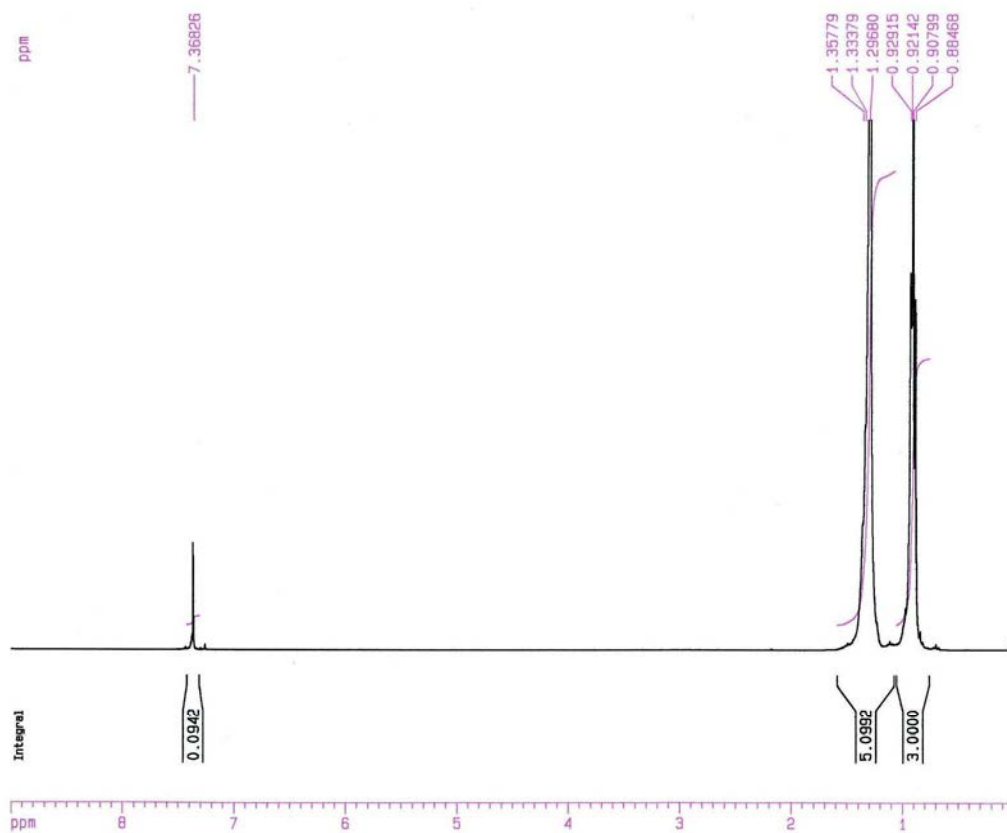


Figure III.23 – Spectre RMN ^1H de la phase riche en n-heptane du mélange ternaire {Benzène + n-Heptane + [BMIM][SCN]}

III.6.3 Evolution des déplacements chimiques ^1H pour le système {Thiophène + [DMIM][MP]}

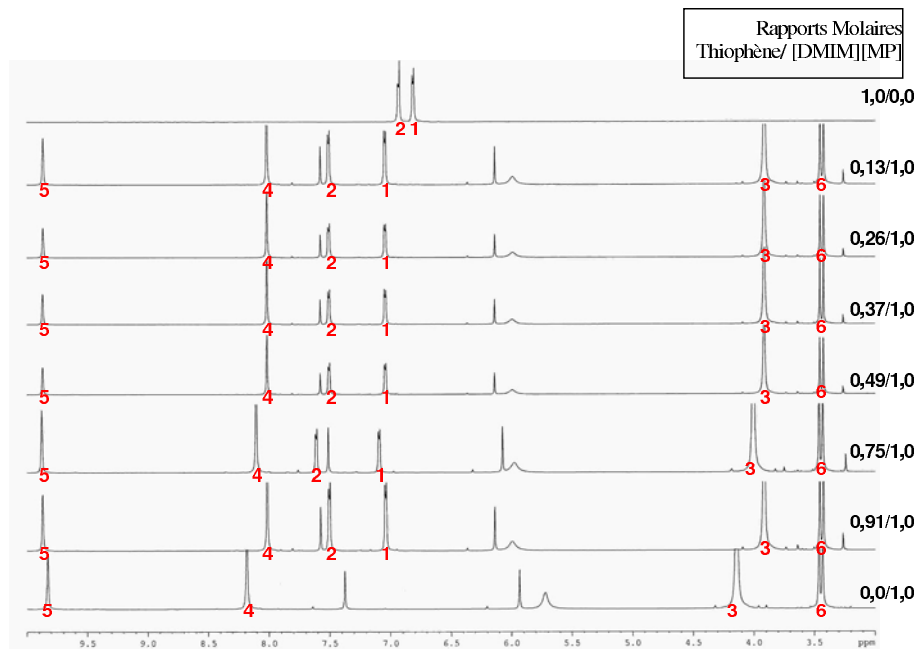


Figure III.24 – Spectre RMN ^1H du mélange { Thiophène + [DMIM][MP] } pour différents rapports molaires

III.6.4 Compositions des lignes d'équilibre des systèmes {Alcool + n-heptane + LIs}

Tableau III.19 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide, coefficients de distribution du 1-propanol β et sélectivités S n-heptane/1-propanol.

Phase riche en n-heptane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
1-Propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)							
0,0019	0,9981	0	0,2433	0,0171	0,7396	131,02	7630
0,0102	0,9898	0	0,3468	0,0199	0,6333	34,17	1700
0,0259	0,9741	0	0,4008	0,0218	0,5774	15,47	692,8
0,0392	0,9608	0	0,4372	0,0223	0,5405	11,17	481,2
0,0473	0,9527	0	0,4517	0,0224	0,5258	9,54	405,1
0,0526	0,9474	0	0,4742	0,0234	0,5024	9,01	364,9
0,0578	0,9422	0	0,6075	0,0241	0,3684	10,50	410,8
0,0649	0,9351	0	0,7253	0,0235	0,2512	11,18	444,0
1-Propanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0010	0,9990	0	0,1880	0,0332	0,7789	188,00	5657
0,0130	0,9870	0	0,3260	0,0331	0,6409	25,08	747,8
0,0147	0,9853	0	0,4336	0,0494	0,5170	29,50	588,3
0,0297	0,9703	0	0,5289	0,0701	0,4011	17,81	246,5
0,0807	0,9193	0	0,6425	0,1080	0,2495	7,96	67,8
0,1175	0,8825	0	0,6325	0,1214	0,2462	5,38	39,1
0,1192	0,8808	0	0,6852	0,1903	0,1245	5,75	26,6
0,1296	0,8704	0	0,6770	0,2558	0,0672	5,22	17,8
1-Propanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)							
0,0015	0,9985	0	0,1730	0,0053	0,8217	115,33	21728
0,0158	0,9842	0	0,3108	0,0113	0,6779	19,67	1713
0,0216	0,9784	0	0,4443	0,0222	0,5335	20,57	906,5
0,0309	0,9691	0	0,5582	0,0335	0,4083	18,06	522,6
0,0363	0,9637	0	0,6398	0,0628	0,2974	17,63	270,5
0,0381	0,9619	0	0,6831	0,0745	0,2424	17,93	231,5
0,0544	0,9456	0	0,7087	0,1211	0,1702	13,03	101,7
0,0796	0,9204	0	0,6982	0,1645	0,1373	8,77	49,1

Tableau III.20 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide, coefficients de distribution du 1-butanol β et sélectivités S n-heptane/1-butanol.

Phase riche en n-heptane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
1-Butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄](3)							
0,0266	0,9734	0	0,2361	0,0208	0,7431	8,88	415,6
0,0761	0,9239	0	0,3428	0,0268	0,6304	4,50	155,0
0,1144	0,8856	0	0,4250	0,0436	0,5315	3,71	75,5
0,1701	0,8299	0	0,4526	0,0717	0,4757	2,66	30,8
0,2417	0,7583	0	0,5220	0,1012	0,3767	2,16	16,2
0,2834	0,7166	0	0,6098	0,1583	0,2319	2,15	9,7
0,3285	0,6715	0	0,6302	0,1842	0,1856	1,92	7,0
1-Butanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0099	0,9901	0	0,1437	0,0081	0,8483	14,52	1774
0,0426	0,9574	0	0,2745	0,0212	0,7042	6,44	291,0
0,0933	0,9067	0	0,3924	0,0377	0,5699	4,21	101,1
0,1531	0,8469	0	0,4930	0,0650	0,4419	3,22	42,0
0,1694	0,8306	0	0,5285	0,0904	0,3811	3,12	28,7
0,2669	0,7331	0	0,5944	0,1455	0,2601	2,23	11,2
0,2838	0,7162	0	0,5976	0,1720	0,2304	2,11	8,8
1-Butanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)							
0,0035	0,9965	0	0,1774	0,0057	0,8169	50,68	8865
0,0108	0,9842	0	0,3749	0,0184	0,6067	34,72	1862
0,0205	0,9795	0	0,5466	0,0422	0,4112	26,66	618,3
0,0296	0,9754	0	0,6883	0,0754	0,2363	23,25	300,8
0,0341	0,9659	0	0,6946	0,1224	0,1830	20,37	160,8
0,0508	0,9492	0	0,7266	0,2403	0,0330	14,30	56,5
0,0811	0,9189	0	0,6836	0,3011	0,0153	8,43	25,7
0,0964	0,9036	0	0,7016	0,2758	0,0225	7,28	23,8

Tableau III.21 – Compositions des lignes d'équilibre liquide-liquide, coefficients de distribution du 1-pentanol β et sélectivités S n-heptane/1-pentanol.

Phase riche en n-heptane			Phase riche en liquide ionique			β	S
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}		
1-Pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][BF ₄] (3)							
0,0228	0,9772	0	0,2994	0,0361	0,6645	13,13	355,5
0,0381	0,9619	0	0,4293	0,0739	0,4968	11,27	146,7
0,0602	0,9398	0	0,5962	0,1087	0,2951	9,90	85,6
0,1075	0,8925	0	0,6414	0,2072	0,1513	5,97	25,7
0,1301	0,8699	0	0,6606	0,2439	0,0955	5,08	18,1
0,1807	0,8193	0	0,6736	0,2734	0,053	3,73	11,2
1-Pentanol (1) + n-heptane (2) + [BMIM][SCN] (3)							
0,0063	0,9937	0	0,3008	0,0293	0,6699	47,75	1619
0,0267	0,9733	0	0,5234	0,0591	0,4175	19,60	322,8
0,0514	0,9486	0	0,6263	0,1018	0,2719	12,18	113,5
0,1026	0,8974	0	0,7139	0,1919	0,0942	6,96	32,5
0,1181	0,8819	0	0,7333	0,2282	0,0385	6,21	24,0
0,1656	0,8344	0	0,7395	0,2544	0,0061	4,47	14,6
1-Pentanol (1) + n-heptane (2) + [DMIM][MP] (3)							
0,0017	0,9983	0	0,2945	0,0121	0,6934	173,21	14291
0,0038	0,9962	0	0,5187	0,0460	0,4353	136,50	2956
0,0055	0,9945	0	0,5871	0,1021	0,3108	106,75	1039,8
0,0101	0,9899	0	0,6121	0,1663	0,2216	60,61	360,8
0,0223	0,9777	0	0,5540	0,3381	0,1079	24,84	71,8

Bibliographie

- [1] SU, B.M. ; ZHANG, S. ; ZHANG, Z., ‘Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy’. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 50, 19510–19517.
- [2] GIERNOTH, R., ‘NMR spectroscopy in ionic liquids’. *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 263–283.
- [3] GUTEL, T. ; SANTINI, C. ; PÁDUA, A. ; FENET, B. ; CHAUVIN, Y. ; LOPES, J. ; BAYARD, F. ; GOMES, M. ; PENSADO, A., ‘Interaction between the π -system of toluene and the imidazolium ring of ionic liquids : A combined NMR and Molecular Simulation Study’. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 1, 170–177.
- [4] D’ANNA, F. ; CASCINO, M. ; MEO, P. ; RIELA, S. ; NOTO, R., ‘The effect of some amines and alcohols on the organized structure of [bmim][BF₄] investigated by ¹H NMR spectroscopy’. *Arkivoc.* **2009**, *2009*, 8, 30–46.
- [5] TREYBAL, R., *Mass Transfer Operations*. McGraw Hill Book Company, Singapore. **1981**.
- [6] RENON, H. ; PRAUSNITZ, J., ‘Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures’. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.
- [7] SIMONI, L. ; LIN, Y. ; BRENNECKE, J. ; STADTHERR, M., ‘Modeling liquid-liquid equilibrium of ionic liquid systems with NRTL, electrolyte-NRTL, and UNIQUAC’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 1, 256–272.
- [8] ABRAMS, D.S. ; PRAUSNITZ, J.M., ‘Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.’ *AIChE J.* **1975**, *21*, 1, 116–128.
- [9] LETCHER, T. ; DEENADAYALU, N. ; SOKO, B. ; RAMJUGERNATH, D. ; NAICKER, P., ‘Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride + an alkanol + an alkane at 298.2 K and 1 bar’. *J. Chem. Eng. Data.* **2003**, *48*, 4, 904–907.
- [10] MEINDERSMA, G. ; PODT, A. ; DE HAAN, A., ‘Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an aromatic + an aliphatic hydrocarbon + 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate’. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 5, 1814–1819.
- [11] DOMAŃSKA, U. ; POBUDKOWSKA, A. ; ZOLEK-TRYZNOWSKA, Z., ‘Effect of an Ionic Liquid (IL) cation on the ternary system (IL + p-xylene + Hexane) at T = 298.15 K’. *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, *52*, 6, 2345–2349.
- [12] ALONSO, L. ; ARCE, A. ; FRANCISCO, M. ; SOTO, A., ‘Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C₇, C₁₂, and C₁₆) using the ionic liquid [C₈mim][BF₄]’. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 6, 966–972.
- [13] CHAPEAUX, A. ; SIMONI, L. ; RONAN, T. ; STADTHERR, M. ; BRENNECKE, J., ‘Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide’. *Green Chem.* **2008**, *10*, 12, 1301–1306.
- [14] ALONSO, L. ; ARCE, A. ; FRANCISCO, M. ; SOTO, A., ‘Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid’. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *270*, 1-2, 97–102.

-
- [15] PEREIRO, A. ; RODRÍGUEZ, A., 'Phase equilibria of the azeotropic mixture hexane + ethyl acetate with ionic liquids at 298.15 K'. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, *53*, 6, 1360–1366.
- [16] GARCÍA, J. ; FERNÁNDEZ, A. ; TORRECILLA, J. ; OLIET, M. ; RODRÍGUEZ, F., 'Liquid-liquid equilibria for hexane + benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate at (298.2, 313.2 and 328.2) K'. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *282*, 2, 117–120.
- [17] SIMONI, L. ; BRENNECKE, J. ; STADTHER, M., 'Asymmetric framework for predicting liquid - Liquid equilibrium of ionic liquid - Mixed-solvent systems. 1. Theory, phase stability analysis, and parameter estimation'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 15, 7246–7256.
- [18] SIMONI, L. ; CHAPEAUX, A. ; BRENNECKE, J. ; STADTHER, M., 'Asymmetric framework for predicting liquid - Liquid equilibrium of ionic liquid - Mixed-solvent systems. 2. Prediction of ternary systems'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 15, 7257–7265.
- [19] GMEHLING, J. ; ONKEN, U. ; ARLT, W., *Vapor-liquid Equilibrium Collection, Chemistry Data Series*. DECHEMA, Frankfurt, Germany. **1980**.
- [20] REVELLI, A.L. ; MUTELET, F. ; TURMINE, M. ; SOLIMANDO, R. ; JAUBERT, J.N., 'Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using inverse gas chromatography'. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, *54*, 1, 90–101.
- [21] REVELLI, A.L. ; MUTELET, F. ; JAUBERT, J.N., 'Partition coefficients of organic compounds in new imidazolium based ionic liquids using inverse gas chromatography'. *J. Chromatogr. A.* **2009**, *1216*, 23, 4775–4786.
- [22] DOMAŚKA, U. ; LASKOWSKA, M., 'Measurements of activity coefficients at infinite dilution of aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, thiophene, tetrahydrofuran, MTBE, and water in ionic liquid [BMIM][SCN] using GLC'. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 5, 645–650.
- [23] HEADLEY, A. ; JACKSON, N., 'The effect of the anion on the chemical shifts of the aromatic hydrogen atoms of liquid 1-butyl-3-methylimidazolium salts'. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 1, 52–55.
- [24] REMSING, R. ; LIU, Z. ; SERGEYEV, I. ; MOYNA, G., 'Solvation and aggregation of N,N'-dialkylimidazolium ionic liquids : A multinuclear NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation study'. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 25, 7363–7369.
- [25] ZHAO, Y. ; GAO, S. ; WANG, J. ; TANG, J., 'Aggregation of ionic liquids [C_nmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D₂O : A NMR study'. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 7, 2031–2039.
- [26] RIISAGER, A. ; FEHRMANN, R. ; BERG, R. ; VAN HAL, R. ; WASSERSCHIED, P., 'Thermomorphic phase separation in ionic liquid-organic liquid systems - Conductivity and spectroscopic characterization'. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 16, 3052–3058.
- [27] NOCKEMANN, P. ; THIJS, B. ; POSTELMANS, N. ; VAN HECKE, K. ; VAN MEERVELT, L. ; BINNEMANS, K., 'Anionic rare-earth thiocyanate complexes as building blocks for low-melting metal-containing ionic liquids'. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 42, 13658–13659.
-

- [28] LASZLO, P. ; STANG, P., *Organic Spectroscopy - Principle and Applications*. Harper & Row, New York, The United States. **1971**.
- [29] HARPER, J. ; LYNDEN-BELL, R., 'Macroscopic and microscopic properties of solutions of aromatic compounds in an ionic liquid'. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 1, 85–94.
- [30] HANKE, C. ; JOHANSSON, A. ; HARPER, J. ; LYNDEN-BELL, R., 'Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study'. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 1-2, 85–90.
- [31] REVELLI, A.L. ; MUTELET, F. ; JAUBERT, J.N., 'Extraction of benzene or thiophene from n -Heptane using ionic liquids. NMR and thermodynamic study'. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 13, 4600–4608.
- [32] LETCHER, T. ; REDDY, P., 'Ternary (liquid + liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3- methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate) + benzene + an alkane at T=298.2 K and p=0.1 MPa'. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 5, 415–421.
- [33] DEENADAYALU, N. ; NGCONGO, K. ; LETCHER, T. ; RAMJUGERNATH, D., 'Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures (an ionic liquid + benzene + heptane or hexadecane) at T = 298.2 K and atmospheric pressure'. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 3, 988–991.
- [34] GONZÁLEZ, E. ; CALVAR, N. ; GONZÁLEZ, B. ; DOMÍNGUEZ, A., '(Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (alkane + benzene + [EMpy] [ESO4]) at several temperatures and atmospheric pressure'. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 11, 1215–1221.
- [35] PEREIRO, A. ; RODRÍGUEZ, A., 'An ionic liquid proposed as solvent in aromatic hydrocarbon separation by liquid extraction'. *AIChE J.* **2010**, *56*, 2, 381–386.
- [36] ALONSO, L. ; ARCE, A. ; FRANCISCO, M. ; SOTO, A., 'Phase behaviour of 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons : The influence of n-alkane chain length'. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *263*, 2, 176–181.
- [37] KRATKY, O. ; LEOPOLD, H. ; STABINGER, H., 'Density determination of liquids and gases to an accuracy of 10^{-6} g/cm³, with a sample volume of only 0.6 cm³'. *Angew. Phys.* **1969**, *27*, 273–277.
- [38] GARCIA, M. ; REY, C. ; PEREZ VILLAR, V. ; RODRIGUEZ, J., 'Excess volumes of (n-heptane + n-undecane) between 288.15 and 308.15 K'. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 6, 551–554.
- [39] AZIM, M.A. ; BHATNAGAR, S.S. ; MATHUR, R.N., 'Influence of temperature on the diamagnetism of certain liquids'. *Philos. Mag.* **1933**, *16*, 580–593.
- [40] NAKANISHI, K. ; SHIRAI, H., 'I. Excess volume of binary systems of alcohols with various organic liquids'. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, *43*, 6, 1634–1642.

Chapitre IV

Solubilités des gaz à effet de serre dans les liquides ioniques

Introduction

Ces dernières années, les liquides ioniques sont envisagés comme une alternative aux solvants chimiques ou physiques utilisés classiquement pour la capture et la séparation des gaz. L'étude bibliographique révèle un fort intérêt porté aux LIs pour la capture du dioxyde de carbone (CO_2), alors que seulement une étude est consacrée à la solubilité du protoxyde d'azote (N_2O) [1]. Néanmoins, les oxydes d'azote (NO_x , N_2O) sont des gaz émis en quantités importantes par certains secteurs industriels [2]. Bien que la concentration de N_2O dans l'atmosphère soit inférieure à celle du CO_2 , N_2O possède un effet radiatif 200 à 300 fois supérieur à celui du CO_2 [3]. Pour cette raison, nous avons décidé d'étudier le comportement de ce gaz en présence des LIs.

Dans ce chapitre, nous présentons les solubilités de deux gaz à effet de serre : CO_2 et N_2O , dans différents LIs. Cette étude est réalisée à l'aide d'une cellule haute pression à volume variable. L'originalité de ce travail consiste à étudier de nouveaux liquides ioniques de type dialkylimidazolium ainsi que des LIs à tâche spécifique. Comme liquide ionique de référence, nous avons utilisé le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate. Les deux LIs, 1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate et 1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate, ont été choisis pour leur faible coût. Enfin, deux LIs fonctionnalisés avec des chaînes éther ou alcool ont été sélectionnés pour évaluer l'influence de chaînes polaires greffées sur le cation.

Les données expérimentales seront représentées à l'aide du modèle thermodynamique PPR78, (Predictive Peng-Robinson 1978). PPR78 utilise l'équation d'état cubique de PENG et ROBINSON couplée à une méthode de contributions de groupes permettant l'es-

timisation du paramètre d'interaction binaire k_{ij} . En fonction du nombre de données expérimentales, deux approches seront utilisées.

IV.1 Dispositif expérimental

IV.1.1 Techniques de mesures

Il existe différentes techniques permettant d'obtenir des informations concernant les équilibres de phases sous haute pression [4, 5]. Les méthodes expérimentales peuvent être différenciées par la manière de déterminer la composition des phases. On distingue alors les techniques synthétiques des techniques analytiques.

Les techniques analytiques consistent à déterminer les compositions des phases en équilibre. Cela peut-être réalisé en prélevant des échantillons de chaque phase qui sont analysées par une technique d'analyse (spectroscopie, chromatographie...) ou en effectuant cette analyse directement dans la cellule. Les techniques analytiques peuvent être répertoriées en plusieurs catégories selon les modes de prélèvement, la recirculation éventuelle de la phase vapeur ou des deux phases ou encore la méthode d'analyse physico-chimique employée [4, 5].

Les méthodes synthétiques consistent à préparer un mélange de composition connue, puis à observer le comportement de ce mélange dans une cellule d'équilibre haute pression. Les problèmes liés au prélèvement et à l'analyse des phases sont donc éliminés.

Lorsque le mélange de composition connue se trouve à l'intérieur de la cellule, la température et la pression sont ajustées de manière à obtenir un mélange homogène. Ensuite, il s'agit de faire varier la température ou la pression jusqu'à l'apparition ou la disparition d'une nouvelle phase. Chaque détermination conduit donc à la détermination d'un point sur l'enveloppe de phase.

Dans la plupart des cas, les cellules sont équipées d'une ou deux fenêtres en saphir, permettant une visualisation directe de l'apparition (disparition) d'une nouvelle phase grâce à une caméra et à un moniteur. Plus rarement, les transitions de phases peuvent être détectées en suivant l'évolution des propriétés physiques (analyse par rayons X ou ultrason) [4, 5].

Comparées aux méthodes analytiques, les méthodes synthétiques peuvent être conçues pour des pressions très élevées : ces pressions peuvent atteindre plusieurs gigapascal avec des cellules à enclumes de diamant [5]. De plus, l'analyse des phases n'étant pas requise,

les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre sont moins complexes et moins coûteux.

IV.1.2 Description du dispositif expérimental : Cellule haute pression à volume variable

Pour réaliser les mesures d'équilibres de phases des mélanges binaires {gaz + Liquide Ionique}, nous avons utilisé une méthode synthétique. Le schéma du dispositif expérimental est présenté Figure IV.1. La partie principale de cet équipement est une cellule haute pression à volume variable en acier inoxydable fabriquée par la société TOP INDUSTRIE.

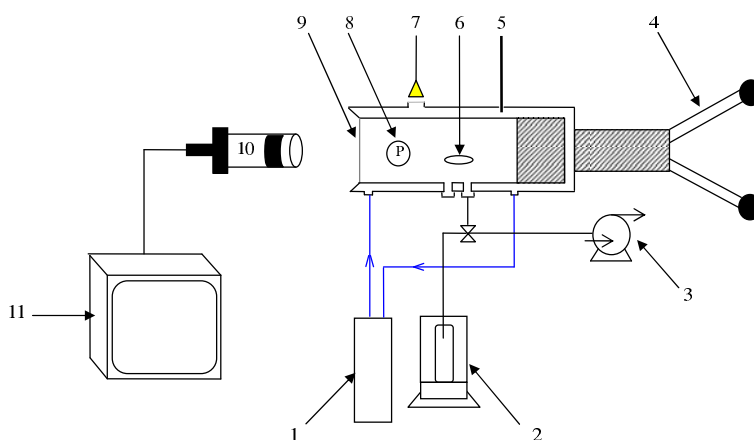


Figure IV.1 – Schéma du dispositif expérimental utilisé. 1, Bain thermostaté ($253 < T < 423$ K); 2, Balance analytique ($\pm 0,001$ g); 3, Pompe à vide; 4, Piston; 5, Sonde de température Pt-100 ($\pm 0,1$ K); 6, Barreau aimanté; 7, Source de lumière; 8, Capteur de pression étalonné KULITE ($0 < P < 340$ bar, $\pm 0,1$ bar); 9, Fenêtre en saphir; 10, Caméra; 11, Moniteur.

A l'une des extrémités de la cellule se trouve un piston, à l'autre une fenêtre en saphir permettant une observation visuelle de l'intérieur de la cellule. Une seconde fenêtre est placée perpendiculairement de manière à illuminer le fluide à l'aide d'une fibre optique. Ce mode d'éclairage perpendiculaire permet de minimiser les réflexions parasites et offre une meilleure qualité d'observation qu'un éclairage axial. Le système d'acquisition d'image est constitué d'un endoscope, d'une caméra et d'un écran. Un agitateur magnétique externe permet grâce au barreau aimanté l'homogénéisation du mélange. Le volume minimum de la cellule est de 3 mL tandis que le volume maximum ne dépasse pas 12 mL de manière à limiter la taille de la cellule et donc l'inertie thermique ainsi que la consommation de solvants.

La température de la cellule est maintenue constante par un fluide caloporteur qui circule dans le corps métallique de la cellule. La température est mesurée par une sonde de température Pt-100 dont la précision est de $\pm 0,1$ K.

La pression est mesurée par un capteur piézoresistif de marque KULITE (modèle HEM375) dont la gamme de fonctionnement est comprise entre 1 et 340 bar. Ce capteur est placé à l'intérieur de la cellule de manière à minimiser les volumes morts.

IV.1.3 Procédure employée pour la préparation des mélanges binaires

La procédure mise en oeuvre pour la préparation d'un mélange binaire et le remplissage de la cellule est relativement simple.

Le mélange binaire {gaz + Liquide ionique} est préparé directement dans la cellule de mesure. La cellule est dans un premier temps placée sous vide à l'aide d'une pompe à vide. Grâce au vide régnant dans la cellule, le liquide ionique est introduit. La masse exacte de LI introduite est mesurée avec une balance de précision (SARTORIUS) dont l'incertitude est de $\pm 0,001$ g. Ensuite, le gaz (CO_2 ou N_2O), stocké dans un réservoir en aluminium, est introduit sous pression à l'intérieur de la cellule. La masse de gaz introduite correspond à la différence de masse du réservoir en aluminium avant et après injection. Après cette opération de remplissage de la cellule, la composition exacte du mélange binaire peut être aisément calculée, la masse de chaque constituant introduit étant connue. Durant les manipulations, l'agitateur magnétique est maintenu en fonctionnement permanent. Les gaz et les liquides ioniques étudiés ainsi que leur acronyme et leur provenance sont répertoriés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 – Gaz et liquides ioniques étudiés

Liquide ionique ou gaz étudié	Acronyme	Provenance	Pureté (%)
dioxyde de carbone	CO_2	Messer	99,999
protoxyde d'azote	N_2O	Messer	99,997
1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	[BMIM][BF_4]	Solvionic	99,5
1,3-diméthylimidazolium méthylphosphonate	[DMIM][MP]	Solvionic	98
1-butyl-3-méthylimidazolium thiocyanate	[BMIM][SCN]	Sigma-Aldrich	95
1,3-dihydroxyimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[(OH) $_2$ IM][Tf_2N]	Sigma-Aldrich	98
1,3-diéthoxyimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$) $_2$ IM][Tf_2N]	Sigma-Aldrich	98
Diméthyléther de polyéthylène glycol ($\overline{M}_n=250$ g.mol $^{-1}$)	DMEPEG	Sigma-Aldrich	-

IV.1.4 Mise au point du protocole expérimental pour la mesure des points de bulle

Lorsque la température de la cellule a atteint la valeur désirée, la pression est augmentée à l'aide du piston jusqu'à ce que le système devienne monophasique. Ensuite, il s'agit de faire varier lentement la pression de manière à cerner précisément l'apparition de la seconde phase. La mesure exacte de la pression de bulle s'effectue en déterminant, lorsque le système est diphasique, la pression à laquelle disparaît l'une des deux phases. La pression d'équilibre est donc relevée, lorsque le retour du mélange à l'état monophasique est observé. En effet, si la pression relevée est celle pour laquelle il y a apparition de la deuxième phase, la mesure peut être erronée à cause du phénomène de sursaturation (ou supersaturation) qui entraîne un effet retard à l'apparition de la phase. Ce phénomène peut être significatif pour la mesure du point de bulle.

Afin de vérifier et valider le protocole expérimental, le système binaire $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$ a été étudié et les mesures de solubilité ont été comparées avec celles déjà publiées dans la littérature [6, 7].

Dans un premier temps, l'évolution de la pression de bulle en fonction du temps a été analysée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Selon la figure IV.2, l'équilibre thermodynamique est atteint deux heures après le remplissage de la cellule. Cependant, ce temps est très variable en fonction de la viscosité du LI. Pour s'assurer que l'équilibre soit atteint, nous avons donc décidé d'attendre douze heures avant d'effectuer les mesures.

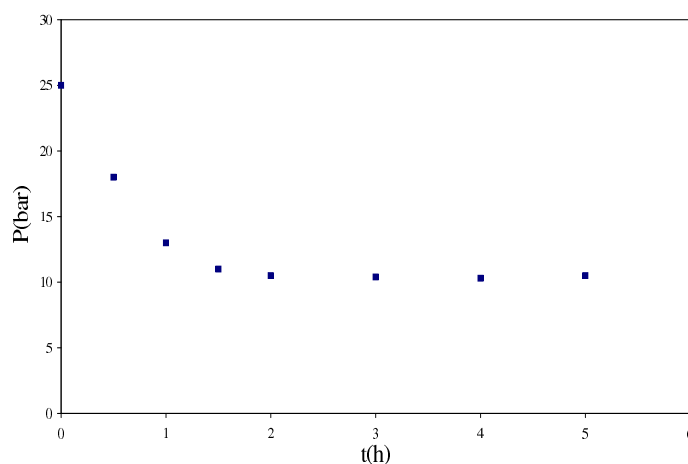


Figure IV.2 – Evolution de la pression en fonction du temps pour le système $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$. ($x_{\text{CO}_2}=0,141$)

La figure IV.3 présente les mesures de solubilités du CO₂ dans [BMIM][BF₄] à 40°C comparées avec celles de KROON et AKI.

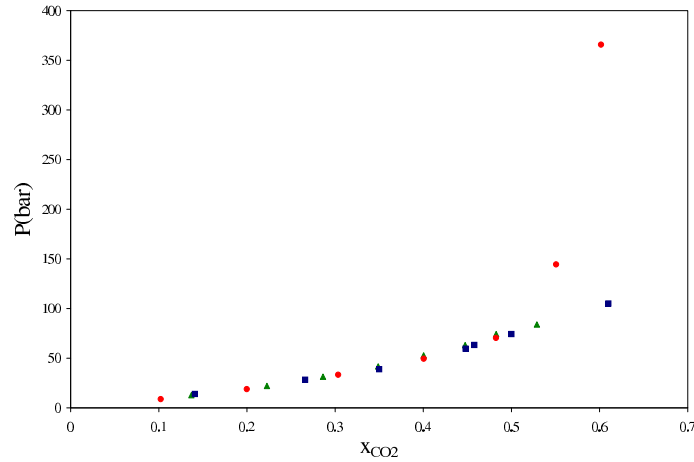


Figure IV.3 – Solubilité du CO₂ dans le LI [BMIM][BF₄] à 40°C. ■, ce travail ; ▲, AKI [6] ; ●, KROON [7].

Nos mesures sont en accord avec la littérature pour des fractions molaires de CO₂ allant jusqu'à 0,53. Pour $x_{CO_2} \geq 0,6$, le système {CO₂ + [BMIM][BF₄]} se trouve en équilibre liquide-liquide. L'écart important entre nos valeurs et celles de KROON pour $0,55 \leq x_{CO_2} \leq 0,6$ peut être expliqué par la différence de pureté du liquide ionique utilisé pour les deux études.

IV.2 Description du modèle PPR78

IV.2.1 Présentation du modèle

Ce modèle utilise l'équation d'état de PENG-ROBINSON dans sa version de 1978, les règles de mélange de VAN DER WAALS, et suppose que le coefficient d'interaction binaire k_{ij} est uniquement fonction de la température T . La méthode est rendue prédictive par le calcul de k_{ij} à partir d'une méthode de contributions de groupes [8–10]. Ce modèle a été largement décrit dans les travaux de thèse de VITU et PRIVAT [11, 12].

L'équation d'état de PENG-ROBINSON s'écrit :

$$P(T, v, \mathbf{x}) = \frac{R \cdot T}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})}{v \cdot [v + b_m(\mathbf{x})] + b_m(\mathbf{x}) \cdot [v - b_m(\mathbf{x})]} \quad (\text{IV.1})$$

où v est le volume molaire, \mathbf{x} , la composition globale du fluide, P , sa pression.

Les paramètres a_m et b_m sont estimés à partir des règles de mélange de VAN DER WAALS :

$$\begin{cases} a_m(T, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot b_i \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

n_c est le nombre de constituants présents dans le mélange. a_i et b_i désignent les paramètres du corps pur i de l'équation d'état de PENG-ROBINSON. Ceux-ci sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\begin{cases} a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{si } \omega \leq 0,491 \\ m = 0,379642 + 1,487503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{sinon.} \\ a_c = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \\ \Omega_a \simeq 0,457235529 \\ \Omega_b \simeq 0,0777960739 \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

T_c et P_c sont respectivement les températures et pressions critiques du corps pur. ω est le facteur acentrique du corps pur et R , la constante des gaz parfaits.

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} , intervenant dans l'équation (IV.2) est calculé à partir de la formule suivante :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{\ell=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{i\ell} - \alpha_{j\ell}) A_{k\ell} \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{k\ell}}{A_{k\ell}} - 1 \right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i \cdot a_j}}{b_i \cdot b_j}} \quad (\text{IV.4})$$

Dans cette expression, T est la température, a_i et b_i sont calculés à partir des expressions IV.3. N_g est le nombre de groupes définis par la méthode, α_{ik} représente la fraction de la molécule i occupée par le groupe k , c'est-à-dire l'occurrence de présence du groupe k dans la molécule i divisée par le nombre de groupes présents dans la molécule. $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ sont des paramètres constants que l'on peut qualifier de paramètres d'interactions de groupes. Les groupes k et ℓ étant deux groupes distincts, on a $A_{k\ell} = A_{\ell k}$, $B_{k\ell} = B_{\ell k}$ et $A_{kk} = B_{kk} = 0$. Actuellement, quinze groupes sont définis pour le modèle PPR78 [12].

D'après l'équation IV.4, pour le calculer le paramètre k_{ij} , il est nécessaire de connaître : la température critique $T_{c,i}$, la pression critique $P_{c,i}$ et le facteur acentrique ω_i des différents constituants du mélange. Alors que les propriétés critiques des gaz tels que le dioxyde de carbone ou le protoxyde d'azote ont été mesurées [13, 14], il est impossible de mesurer expérimentalement les propriétés critiques des liquides ionique car la plupart des liquides ioniques se décomposent avant d'atteindre le point critique. Ainsi, une méthode de contributions de groupes proposé par VALDERRAMA et al. a été utilisée pour estimer ces propriétés [15, 16]. Les valeurs des propriétés critiques des gaz et des liquides ioniques utilisées dans ce travail sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 – Propriétés critiques et facteurs acentriques des gaz et liquides ioniques étudiés.

Composé	T_c (K)	P_c (bar)	ω
CO ₂	304,12	73,74	0,225
N ₂ O	309,57	72,45	0,1409
[BMIM][BF ₄]	632,3	20,4	0,8489
[BMIM][SCN]	1047,4	19,4	0,4781
[DMIM][MP]	767,5	32,6	0,4714
[(OH) ₂ IM][Tf ₂ N]	1314,1	45,09	0,7267
[(CH ₃ CH ₂ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	1310,8	28,2	0,2817

IV.2.2 Méthode d'ajustement des paramètres d'interaction binaire A_{kl} et B_{kl}

Les groupes caractérisant les liquides ioniques n'étant pas définis, une première approche a consisté à utiliser une version simplifiée du modèle PPR78 afin de représenter les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur obtenues.

La version simplifiée du modèle PPR78 consiste à considéré chaque molécule comme un seul groupe. Ainsi, l'expression du k_{ij} IV.4 devient :

$$k_{12}(T) = \frac{A_{12} \cdot \left(\frac{298,15}{T/K}\right) \left(\frac{B_{12}}{A_{12}} - 1\right) - \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_1 \cdot a_2}}{b_1 \cdot b_2}} \quad (\text{IV.5})$$

Pour un système binaire donné, les paramètres A_{12} et B_{12} seront ajustés à partir des mesures expérimentales d'équilibres liquide-vapeur. Ces deux paramètres sont déterminés

afin de minimiser la fonction objectif suivante :

$$F_{obj} = 100 \times \sum_{i=1}^{n_{bulle}} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta x}{x_1^{exp}} + \frac{\Delta x}{x_2^{exp}} \right)_i \quad (IV.6)$$

Avec $\Delta x = |x_1^{exp} - x_1^{calc}| = |x_2^{exp} - x_2^{calc}|$.

n_{bulle} représente le nombre de points de bulle expérimentaux. x_i^{exp} et x_i^{calc} sont respectivement les fractions molaires du constituant i de la phase liquide expérimentale et calculée.

Dans un deuxième temps, le modèle PPR78, qui comporte actuellement 15 groupes, sera étendu aux liquides ioniques. Cette méthode prédictive sera détaillée dans la partie IV.4 de ce chapitre.

IV.3 Solubilités des gaz dans les liquides ioniques

IV.3.1 Solubilités du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques

IV.3.1.1 Etude des équilibres liquide-vapeur des systèmes {CO₂ + LI}

Les points expérimentaux des équilibres liquide-vapeur du dioxyde de carbone CO₂ dans quatre LIs ainsi que dans le diméthyléther de polyéthylèneglycol (DMEPEG) ont été mesurés pour des fractions molaires de CO₂ comprises entre 0,13 et 0,81 dans un domaine de température de 20 à 110 °C et de pressions de 10 à 330 bar. L'ensemble des mesures est donné en Annexe IV.5.1.

La figure IV.4 présente les diagrammes de phases des systèmes {CO₂ + LI}. Tous les systèmes binaires {CO₂ + LI} présentent un comportement similaire. Les pressions des points de bulle augmentent avec une augmentation de la température. Ainsi, la solubilité du CO₂ diminue lorsque la température augmente.

Les valeurs des pressions mesurées sont relativement faibles pour les faibles valeurs des fractions molaires de CO₂. Néanmoins, lorsque la concentration en CO₂ augmente, on constate une augmentation très forte de la pression. Pour des températures inférieures à la température critique du CO₂, une région d'équilibre liquide-liquide-vapeur est visualisée pour les fractions molaires élevées en CO₂. Pour des pressions supérieures à cette ligne d'équilibre triphasique, le système est en équilibre liquide-liquide.

Selon la classification de VAN KONYNENBURG et SCOTT, les diagrammes observés pour les systèmes {CO₂ + LI} peuvent être de type III ou V. En effet, compte tenu du dispositif

expérimental et de la limitation en pression, il est impossible de savoir s'il existe un point critique à très haute pression pour lequel l'enveloppe de phase se ferme. Néanmoins, BLANCHARD et al. ont observé deux phases distinctes pour le système binaire $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{PF}_6]\}$ pour des pressions allant jusqu'à 3100 bar [17].

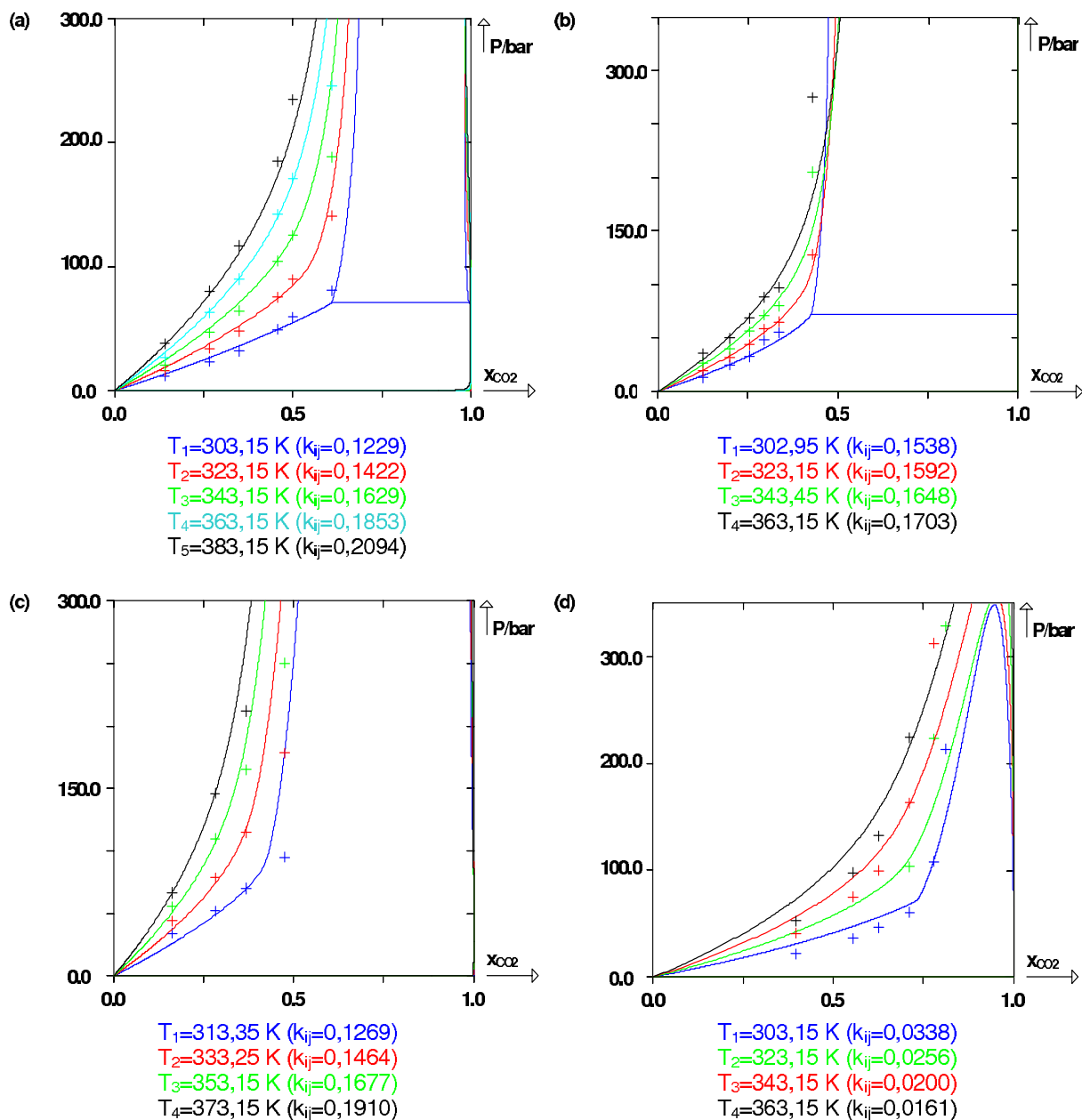


Figure IV.4 – Solubilité du CO_2 dans différents liquides ioniques. +, points de bulle expérimentaux; trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$; (b) $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{SCN}]\}$; (c) $\{\text{CO}_2 + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$ et (d) $\{\text{CO}_2 + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$.

IV.3.1.2 Etude de la solubilité du CO₂ en fonction de la structure du LI

La figure IV.5 présente les solubilités du CO₂ mesurées à 40 °C dans les différents LIs étudiés et dans le diméthyléther de polyéthylèneglycol (DMEPEG).

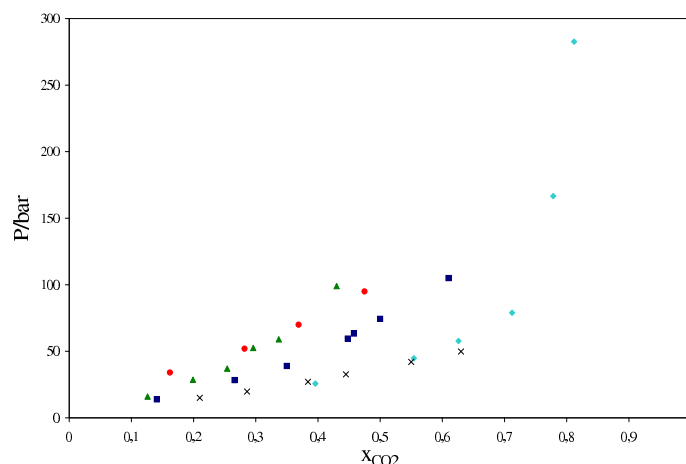


Figure IV.5 – Solubilité du CO₂ dans les différents liquides ioniques à 40°C. ■, [BMIM][BF₄]; ▲, [BMIM][SCN]; ●, [DMIM][MP]; ◆, [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N] et ×, DMEPEG.

- **Influence de la nature du cation sur la solubilité du CO₂**

L'anion n'étant pas le même pour chaque LI étudié, il est difficile d'examiner l'influence du cation sur la solubilité du CO₂. Cependant, de nombreuses études ont montré qu'une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation imidazolium améliore la solubilité du CO₂ [1,6,18,19]. De plus, l'ajout d'une fonction éther sur le cation imidazolium déplace considérablement la lacune de miscibilité et permet d'améliorer nettement la solubilité du CO₂. Le LI [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N] présente des solubilités pour le CO₂ proches du DMEPEG, qui est l'un des constituants du Selexol, solvant physique classiquement utilisé pour la capture du CO₂.

- **Influence de la nature de l'anion sur la solubilité du CO₂**

La solubilité du CO₂ a été mesurée dans deux LIs constitués du cation BMIM⁺. Le remplacement de l'anion SCN⁻ par l'anion BF₄⁻ entraîne une augmentation importante de la solubilité. ANTHONY et al. ont observé qu'une augmentation du nombre d'atomes de fluor sur l'anion améliore la solubilité du CO₂ [18]. Cette équipe a démontré que les valeurs relativement importantes des solubilités du CO₂ dans les LIs sont probablement dues au large moment quadrupolaire du CO₂ et à ses interactions spécifiques avec les atomes de fluor. L'effet de l'anion sur la solubilité du CO₂ est plus important que celui du cation.

Pour évaluer les performances des LIs pour la capture du CO₂, il est toutefois plus approprié d'exprimer les solubilités en termes de molalités c'est-à-dire en moles de CO₂

absorbées par kg de liquide ionique plutôt qu'en termes de fractions molaires. Le tableau IV.3 présente les solubilités du CO₂ exprimées en (mol_{CO₂} · kg_{LI}⁻¹) à 40 °C sous une pression de 40 bar.

Tableau IV.3 – Comparaison des valeurs de solubilités du CO₂ dans différents solvants exprimées en terme de fraction molaire ou en molalité à 40 °C sous une pression de 40 bar.* : Réf. [18].

Solvants	x _{CO₂}	Molalité (mol _{CO₂} · kg _{LI} ⁻¹)
DMEPEG	0,53	4,51
[BMIM][BF ₄]	0,37	2,6
[BMIM][SCN]	0,25	1,69
[DMIM][MP]	0,25	1,53
[BMIM][Tf ₂ N]*	0,5	2,39
[BMIM][PF ₆]*	0,4	2,27
[(CH ₃ CH ₂ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	0,55	2,79

D'après ces résultats, les LIs [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N] et [BMIM][BF₄] sont les plus efficaces. La solubilité des gaz dans les LIs est principalement limitée par la lacune de miscibilité observée pour des concentrations élevées de gaz. Or, l'ajout d'une chaîne polaire sur le cation imidazolium permet de déplacer cette lacune vers la droite du diagramme et d'obtenir ainsi une meilleure efficacité est observée.

De nombreuses études, s'appuyant sur les valeurs des fractions molaires, ont montré que le liquide ionique constitué de l'anion Tf₂N⁻ est le plus performant [18]. Cependant, les résultats en termes de molalité indiquent que [BMIM][BF₄] est capable d'absorber une plus grande quantité de CO₂. Le liquide ionique [BMIM][SCN] dont les performances sont proches de [BMIM][Tf₂N] présente un coût 10 fois inférieur à celui des liquides ioniques basés sur l'anion [Tf₂N]. Il semble donc judicieux de faire un compromis entre efficacité d'absorption et coût du produit utilisé.

IV.3.1.3 Représentation des données expérimentales avec le modèle PPR78

Le modèle PPR78 dans sa version simplifiée a été utilisé pour représenter les données expérimentales des pressions de point de bulle des systèmes {CO₂ + LI}. Les diagrammes de phases obtenus sont présentés sur la figure IV.4. Le tableau IV.4 donne les valeurs de paramètres d'interaction A₁₂ et B₁₂ ainsi que la fonction objectif du modèle PPR78 pour chaque système. Généralement, le paramètre d'interaction k_{ij} est positif et augmente avec la température, excepté pour le système {CO₂+ [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N]} où il diminue.

Les valeurs des fonctions objectif, calculées selon la relation IV.6 varie entre 4 et 13,7 %. Les écarts les plus importants entre les compositions expérimentales et celles calculées sont observés dans la région proche de la lacune de miscibilité. Le modèle PPR78 prédit un diagramme de type III pour les systèmes contenant des LIs dialkylimidazolium. Les résultats obtenus sont très satisfaisants puisque le modèle PPR78 a quelques difficultés à représenter correctement de tels systèmes [12].

Avec le LI [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N], le modèle prédit un point critique à 350 bar et à 303,15 K pour une fraction molaire en CO₂ de 0,92. L'estimation de ce point critique n'est pas liée à une faiblesse de l'équation d'état mais plutôt à un manque de données expérimentales caractérisant la zone d'équilibre liquide-liquide sous hautes pressions.

Tableau IV.4 – Valeurs des paramètres A₁₂ et B₁₂ ainsi que la fonction objectif du modèle PPR78 pour les systèmes {CO₂ + LI}.

Système	A ₁₂ (MPa)	B ₁₂ (MPa)	F _{obj} (%)
CO ₂ + [BMIM][BF ₄]	132,4	-13,0	4,02
CO ₂ + [DMIM][MP]	121,9	-75,9	5,71
CO ₂ + [BMIM][SCN]	163,6	221,8	3,75
CO ₂ + [(CH ₃ CH ₂ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	45,6	256,7	13,70

IV.3.2 Solubilités du protoxyde d'azote

Les points expérimentaux des équilibres liquide-vapeur du protoxyde d'azote N₂O dans cinq LIs ont été mesurés pour des fractions molaires de N₂O comprises entre 0,03 et 0,781 dans un domaine de température de 20 à 100 °C et de pressions de 6 à 300 bar [20]. Leurs valeurs sont données en Annexe IV.5.2.

IV.3.2.1 Etude des équilibres liquide-vapeur des systèmes {N₂O + LI}

Le comportement des LIs avec N₂O est similaire à celui observé avec le CO₂. Les diagrammes de phases des systèmes binaires {N₂O + LI} mesurés sont de type III ou V (Figures IV.6 et IV.7).

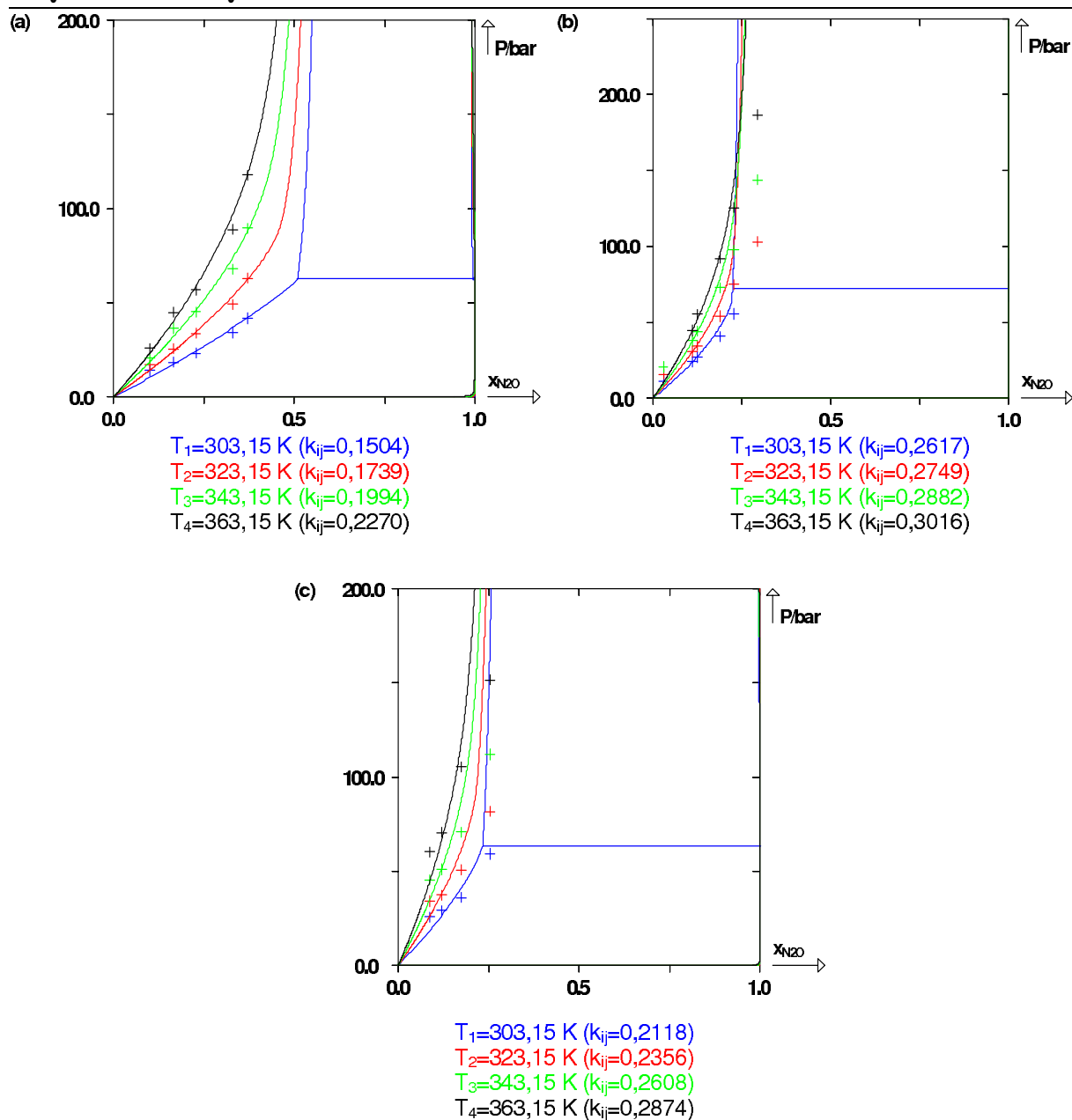


Figure IV.6 – Solubilité du N_2O dans différents liquides ioniques alkyimidazolium. +, points de bulle expérimentaux; trait continu, courbes prédites par le modèle PPR78. (a) $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$; (b) $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{SCN}]\}$ et (c) $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$.

Expérimentalement, on observe une zone d'équilibre liquide-vapeur sous basses pressions suivie d'un équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur pour des températures inférieures à la température critique du N_2O . Au dessus de la pression d'équilibre triphasique, on observe alors un domaine d'équilibre liquide-liquide. Pour une température donnée, cette zone apparaît à une fraction molaire en N_2O inférieure à celle du CO_2 ce qui signifie que le protoxyde d'azote est moins soluble dans les LI étudiés que le dioxyde de carbone.

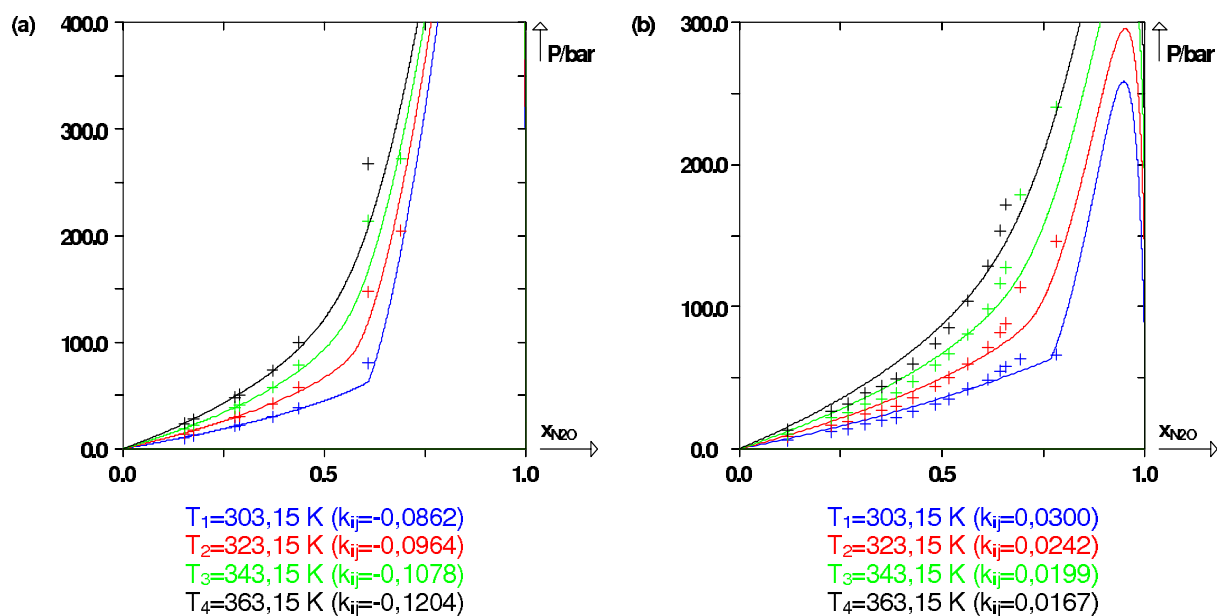


Figure IV.7 – Solubilité du N_2O dans deux liquides ioniques à tâche spécifique. +, points de bulle expérimentaux; trait continu : courbes prédites par le modèle PPR78. (a) $\{N_2O + [(OH)_2IM][Tf_2N]\}$ et (b) $\{N_2O + [(CH_3CH_2O)_2IM][Tf_2N]\}$.

IV.3.2.2 Etude de la solubilité du N_2O en fonction de la structure du LI

La figure IV.8 présente les solubilités du N_2O mesurées à $40\text{ }^\circ\text{C}$ dans les différents LIs étudiés et dans le monométhyléther de triéthylène glycol (TEGMME), solvant physique du N_2O [21].

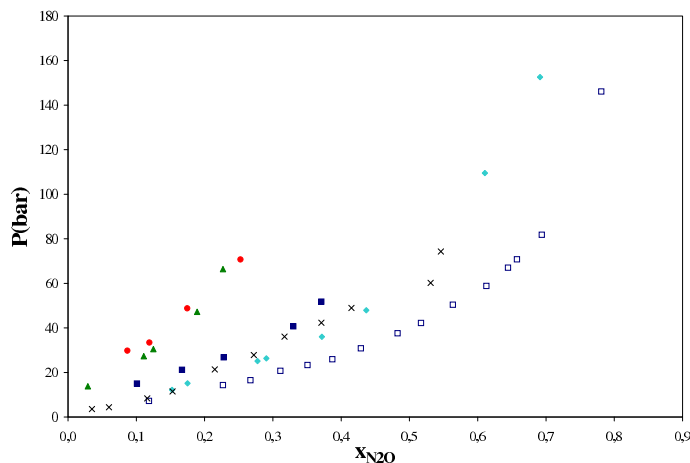


Figure IV.8 – Solubilité du N_2O dans les différents liquides ioniques à $40\text{ }^\circ\text{C}$. \blacksquare , $[BMIM][BF_4]$; \blacktriangle , $[BMIM][SCN]$; \bullet , $[DMIM][MP]$; \blacklozenge , $[(OH)_2IM][Tf_2N]$; \square , $[(CH_3CH_2O)_2IM][Tf_2N]$ et \times , TEGMME [21].

La solubilité de N_2O dans les LIs suit la même tendance que celle du CO_2 .

Pour les LIs constitués du cation BMIM⁺, la solubilité de N₂O augmente lorsque l'anion SCN⁻ est remplacé par BF₄⁻. La solubilité du N₂O est plus importante avec des LIs à tâche spécifique. Les meilleures solubilités sont obtenues avec le LI constitué d'un cation avec une fonction éther [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N]. La solubilité du N₂O dans ce liquide ionique est largement supérieure à celle obtenue avec le TEGMME, solvant classiquement utilisé pour l'absorption du N₂O.

Le tableau IV.5 présente les valeurs des solubilités de N₂O dans les différents LIs exprimées en molalité. Les liquides ioniques étudiés sont capables de solubiliser entre 44 et 105 g de CO₂ par kilogramme de LI. Les LIs les plus efficaces sont [BMIM][BF₄] et [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N].

Tableau IV.5 – Comparaison des valeurs de solubilités du N₂O dans différents solvants exprimées en terme de fraction molaire ou en molalité à 40 °C sous une pression de 40 bar..

Solvants	x _{N₂O}	Molalité (mol _{N₂O} · kg _{LI} ⁻¹)
[BMIM][BF ₄]	0,33	2,18
[BMIM][SCN]	0,15	0,90
[DMIM][MP]	0,18	1,14
[(OH) ₂ IM][Tf ₂ N]	0,40	1,75
[(CH ₃ CH ₂ O) ₂ IM][Tf ₂ N]	0,51	2,38
TEGMME	0,35	2,87

IV.3.2.3 Représentation des données expérimentales avec le modèle PPR78

Le modèle PPR78 dans sa version simplifiée a été utilisé pour représenter les données expérimentales des pressions de point de bulle des systèmes {N₂O + LI}. Les diagrammes de phases obtenus sont présentés sur les figures IV.6 et IV.7. Le tableau IV.6 donne les valeurs de paramètres d'interaction A₁₂ et B₁₂ ainsi que la fonction objectif du modèle PPR78 pour chaque système. Généralement, le paramètre d'interaction k_{ij} est positif et augmente avec la température, excepté pour les systèmes {N₂O+ [(OH)₂IM][Tf₂N]} et {N₂O+ [(CH₃CH₂O)₂IM][Tf₂N]} où il diminue. Les valeurs des fonctions objectif, calculées selon la relation IV.6 varie entre 1,9 et 14,2 %. Comme pour les systèmes binaires {CO₂ + LI}, les écarts les plus importants entre les compositions expérimentales et celles calculées sont observés dans la région proche de la lacune de miscibilité. Le modèle PPR78 prédit un diagramme de type III pour les systèmes contenant des LIs dialkylimidazolium. Les résultats obtenus sont très satisfaisants puisque le modèle PPR78 a quelques difficultés à représenter correctement de tels systèmes [12].

Avec le LI $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$, le modèle prédit un point critique à 258 bar et 303,15 K pour une fraction molaire en N_2O de 0,95. L'estimation de ce point critique n'est pas liée à une faiblesse de l'équation d'état mais plutôt à un manque de données expérimentales caractérisant la zone d'équilibre liquide-liquide à hautes pressions.

Tableau IV.6 – Valeurs des paramètres A_{12} et B_{12} ainsi que la fonction objectif du modèle PPR78 pour les systèmes $\{\text{N}_2\text{O} + \text{LI}\}$.

Système	$A_{12}(\text{MPa})$	$B_{12}(\text{MPa})$	F_{obj}
$\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]$	153,7	-49,1	4,25
$\text{N}_2\text{O} + [\text{DMIM}][\text{MP}]$	252,0	227,0	14,19
$\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{SCN}]$	216,3	-20,0	9,46
$\text{N}_2\text{O} + [(\text{OH})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-59,9	80,7	1,94
$\text{N}_2\text{O} + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$	40,2	184	8,35

IV.4 Extension du modèle PPR78 aux liquides ioniques

IV.4.1 Définition des groupes et constitution de la banque de données

Le développement de méthodes permettant de prédire les diagrammes d'équilibre de phases de systèmes contenant des liquides ioniques est largement souhaitable compte tenu du nombre important de structures de LIs disponibles. Actuellement, le modèle PPR78 permet d'estimer le coefficient d'interaction binaire k_{ij} d'un mélange composé d'alcanes, d'aromatiques, de naphènes, CO_2 , de N_2 ou de composés soufrés.

Afin de pouvoir étendre le modèle PPR78 aux LIs, il est nécessaire de définir les groupes élémentaires contenus dans les LIs et de déterminer les valeurs des paramètres d'interactions $A_{k\ell}$ et $B_{k\ell}$ leur correspondant. Compte tenu du nombre important de données d'équilibres liquide-vapeur des mélanges de CO_2 avec des LIs alkyimidazolium, nous avons décidé d'étendre le modèle PPR78 à ce type de LI. La figure IV.9 présente la décomposition des LIs en groupes élémentaires. A titre d'exemple, le liquide ionique $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ est constitué de trois groupes élémentaires distincts. Le groupe (CH_3) est présent une fois, ainsi que le groupe $[\text{MIM}][\text{BF}_4]$, le groupe (CH_2) intervient trois fois.

Dans un premier temps, le travail a consisté à collecter toutes les données d'équilibres liquide-vapeur des systèmes $\{\text{CO}_2 + [\text{RMIM}][\text{X}]\}$. L'étude bibliographique des données d'équilibres liquide-vapeur des systèmes $\{\text{CO}_2 + [\text{RMIM}][\text{X}]\}$ a démontré qu'une analyse

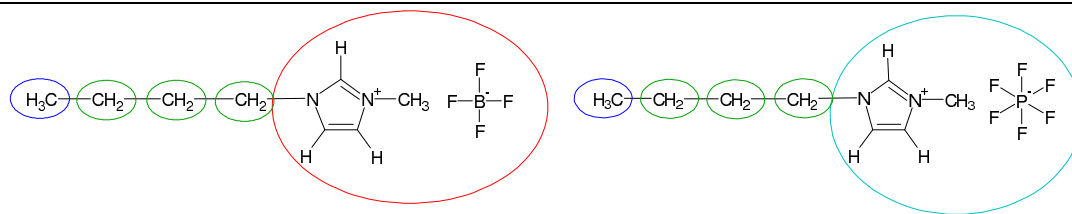


Figure IV.9 – Décomposition des liquides ioniques [BMIM][BF₄] et [BMIM][PF₆]

de l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la solubilité du CO₂ n'est pas systématique. A ce jour, seuls les LI's constitués de l'anion BF₄⁻ ou PF₆⁻ présentent un nombre de points suffisants. Cette banque de données est constituée 1116 points de bulle. Le tableau IV.7 liste les systèmes binaires {CO₂ + [RMIM][X]} présents dans la banque de données ainsi que les références bibliographiques. Les valeurs des propriétés critiques estimées des LI's sont données en annexe IV.5.3.

Tableau IV.7 – Liste des systèmes binaires {CO₂ + [RMIM][X]} utilisés dans la banque de donnée et leurs références bibliographiques.

Liquide ionique	Npts	Références
{CO ₂ + [RMIM][BF ₄]}		
[EMIM][BF ₄]	34	[22, 23]
[BMIM][BF ₄]	222	[6, 7, 24]
[HMIM][BF ₄]	112	[23, 25]
[OMIM][BF ₄]	121	[17, 26]
{CO ₂ + [RMIM][PF ₆]}		
[EMIM][PF ₆]	74	[27]
[BMIM][PF ₆]	420	[6, 17, 23, 24, 28–30]
[HMIM][PF ₆]	112	[23, 31]
[OMIM][PF ₆]	21	[17]

Les groupes (CH₃), (CH₂) et (CO₂) étant déjà définis par le modèle, les valeurs des paramètres d'interactions entre ces groupes A_{kℓ} et B_{kℓ} sont connues [9]. Les paramètres A_{kℓ} et B_{kℓ} à ajuster sont pour les interactions suivantes :

- (CH₃) avec [MIM][BF₄] (ou [PF₆])
- (CH₂) avec [MIM][BF₄] (ou [PF₆])
- (CO₂) avec [MIM][BF₄] (ou [PF₆])

Ces paramètres sont ajustés de manière à minimiser la fonction objectif (équation IV.6) et à restituer le plus fidèlement possible les données expérimentales d'équilibres entre phases de systèmes binaires.

IV.4.2 Résultats obtenus

Le tableau IV.8 liste les valeurs des paramètres A_{kl} et B_{kl} .

Tableau IV.8 – Valeurs des paramètres A_{kl} et B_{kl} .

Interaction	A_{kl} (MPa)	B_{kl} (MPa)	F_{obj}
{CO ₂ + [RMIM][BF ₄]}			
(CH ₃)—[MIM][BF ₄]	776,0	-71,7	9,00
(CH ₂)—[MIM][BF ₄]	521,4	2724,9	
(CO ₂)—[MIM][BF ₄]	230,2	-212,4	
{CO ₂ + [RMIM][PF ₆]}			
(CH ₃)—[MIM][PF ₆]	265,6	762,6	8,44
(CH ₂)—[MIM][PF ₆]	726,4	4618,6	
(CO ₂)—[MIM][PF ₆]	492,8	589,2	

Les fonctions objectif globales obtenues sont inférieures à 10 %. Ces résultats sont très satisfaisants car le modèle PPR78 est connu pour avoir quelques difficultés à représenter ce type de comportement. Le modèle PPR78 prédit un diagramme de type III pour tous les systèmes {CO₂ + [RMIM][X]}. Les écarts les plus importants entre les compositions expérimentales et celles calculées sont observés dans la région proche de la lacune de miscibilité. A titre d'exemple, les diagrammes de phases des systèmes {CO₂ + [BMIM][BF₄]} et {CO₂ + [BMIM][PF₆]} sont représentés sur la figure IV.10. Les valeurs des paramètres d'interaction k_{ij} augmentent avec la température. L'emploi d'un k_{ij} nul ou indépendant de la température, comme le font certains auteurs, ne peut conduire à une prédiction correcte des équilibres de phases.

La figure IV.11 montre l'influence de la longueur de chaîne sur la solubilité du CO₂. La zone d'équilibre liquide-liquide est déplacée de fortes fractions molaires en CO₂ lorsque la chaîne éthyle est remplacée par une chaîne butyle. Néanmoins, pour des chaînes plus longues, la composition de CO₂ pour laquelle apparaît l'équilibre liquide-liquide reste constante avec un maximum à 0,75.

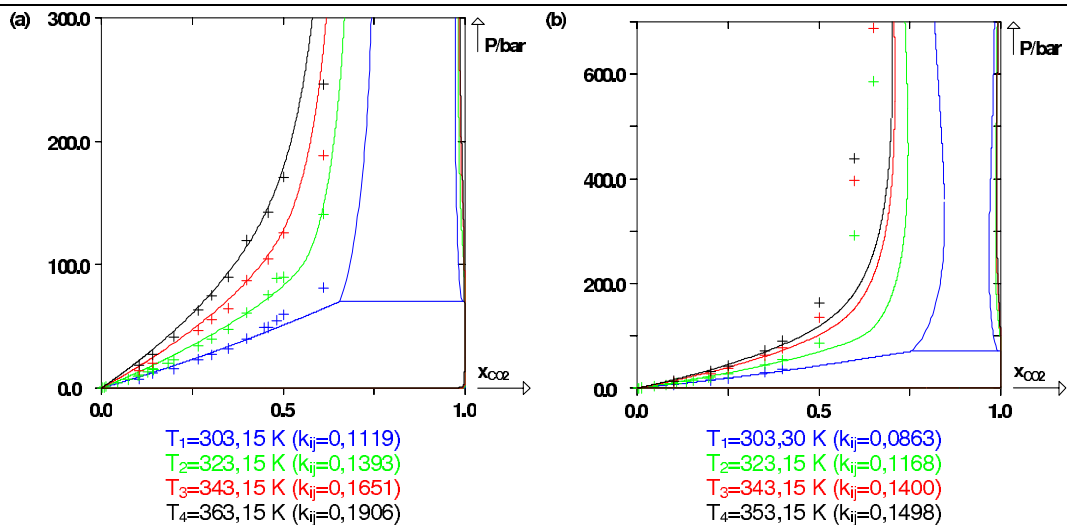


Figure IV.10 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée pour les systèmes $\{CO_2 + [BMIM][BF_4]\}$ (a) et $\{CO_2 + [BMIM][PF_6]\}$ (b)

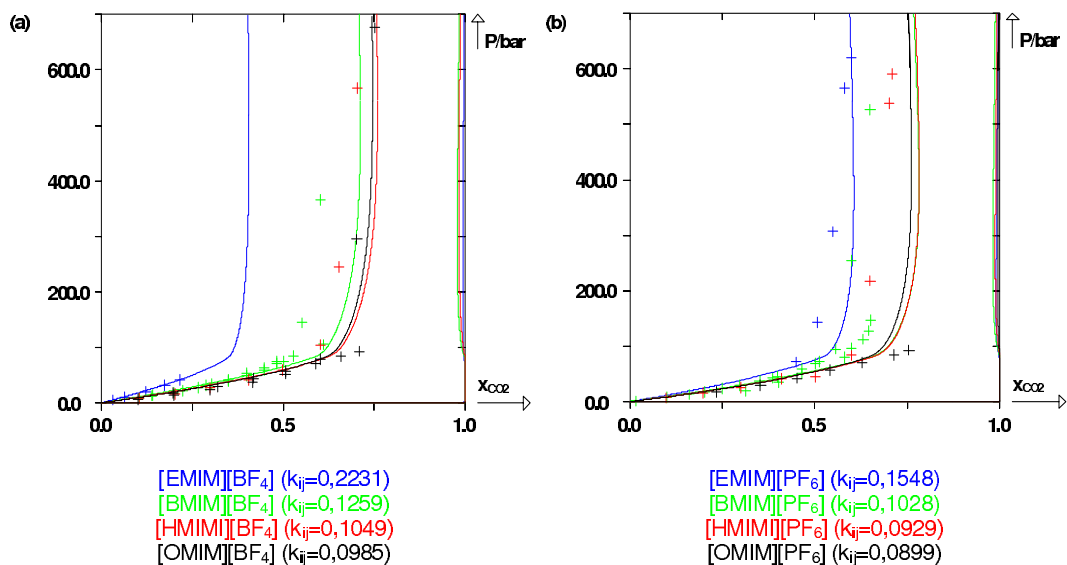


Figure IV.11 – Prédiction des courbes de bulle et de rosée pour les systèmes $\{CO_2 + [RMIM][BF_4]\}$ (a) et $\{CO_2 + [RMIM][PF_6]\}$ (b) à 40 °C.

Conclusion

Les mesures de solubilités du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote dans de nouveaux LIs ont été obtenues à l'aide d'une cellule haute pression à volume variable. Cette étude a montré que la structure du LI influençait considérablement l'efficacité d'absorption. En particulier, l'utilisation de liquides ioniques à tâche spécifique améliore nettement la solubilité du CO_2 et du N_2O . Par exemple, le liquide ionique $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ est capable d'absorber 105 g de CO_2 ou 123 g de N_2O par kilogramme de LI. Des mesures de viscosité doivent être envisagées afin de pouvoir appliquer les LIs pour des procédés de capture.

Les performances des LIs pour la capture des gaz à effet de serre restent inférieures à celles des solvants physiques comme le Selexol, capable de solubiliser 200g de CO_2 par kg. Cependant, les LIs présentent certains avantages comme celui d'être sélectifs vis-à-vis des hydrocarbures.

Le modèle PPR78 a été utilisé pour représenter les données expérimentales. Deux approches ont été utilisées en fonction du nombre de points dont nous disposions. Cette étude montre que le modèle PPR78 peut être utilisé pour représenter les systèmes binaires {Gaz + LI}. Pour élargir le modèle PPR78, il sera nécessaire de compléter les banques de données expérimentales.

IV.5 Annexes

IV.5.1 Points expérimentaux de bulle des systèmes binaires $\{\text{CO}_2 + \text{Liquide Ionique}\}$

- Tableau IV.9 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$.
- Tableau IV.10 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{SCN}]\}$.
- Tableau IV.11 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$.
- Tableau IV.12 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$.
- Tableau IV.13 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + \text{DMEPEG}\}$.

Tableau IV.9 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$.

x_{CO_2}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,141	293,25	10,5	333,15	17,8	373,15	30,3
	303,35	12,0	343,15	20,3	383,15	38,0
	313,25	13,9	353,25	24,1	-	-
	323,15	15,8	363,15	27,2	-	-
0,266	293,75	19,0	333,05	40,0	373,45	71,5
	303,45	23,3	343,15	46,9	383,15	80,5
	313,25	28,2	353,15	54,2	-	-
	323,05	34,0	362,95	62,1	-	-
0,350	293,45	25,2	332,85	56,1	373,15	98,0
	303,75	32,0	342,75	64,3	383,15	117,0
	313,45	38,9	352,25	79,1	-	-
	322,65	47,2	363,15	90,0	-	-
0,458	293,65	41,0	333,95	91,0	373,15	160,0
	303,15	49,3	343,75	104,9	382,95	185,0
	314,05	63,5	354,25	125,0	-	-
	322,95	75,3	362,85	141,5	-	-
0,500	293,15	47,2	333,35	105,9	363,15	171,0
	303,85	59,8	343,45	125,7	373,15	198,0
	313,85	74,3	352,05	145,0	383,15	235,0
	324,15	89,7	357,15	154,0	-	-
0,610	293,25	73,0	333,15	162,0	-	-
	303,15	81,0	343,15	188,5	-	-
	313,35	105,0	353,15	223,3	-	-
	323,55	141,0	363,15	246,0	-	-

Tableau IV.10 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{BMIM}][\text{SCN}]\}$.

x_{CO_2}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,126	292,35	10,5	333,75	23,1	372,95	40,8
	303,25	13,1	343,55	26,8	381,75	44,6
	312,95	16,0	353,55	30,5	-	-
	323,15	19,2	363,35	35,5	-	-
0,199	293,65	20,0	333,15	36,1	373,35	56,0
	303,15	24,5	342,55	39,9	382,65	61,7
	312,75	28,6	352,85	44,5	-	-
	323,15	32,0	363,15	49,9	-	-
0,254	293,05	28,5	333,65	49,5	373,15	74,0
	302,55	32,5	343,75	56,1	381,95	79,8
	312,45	37,0	352,95	62,0	-	-
	324,65	43,8	363,15	68,5	-	-
0,296	293,35	43,5	333,55	64,0	372,55	96,0
	303,35	48,0	343,45	71,0	383,15	104,0
	313,15	52,5	353,15	78,0	-	-
	323,65	58,0	362,45	88,0	-	-
0,337	302,95	55,0	332,95	73,0	361,45	96,7
	312,75	59,0	344,15	80,0	373,15	106,7
	322,75	65,0	353,15	88,0	384,15	121,1
0,430	313,65	99,0	344,15	205,0	373,15	315,0
	323,15	128,0	353,15	242,0	-	-
	333,15	167,0	361,45	275,0	-	-

Tableau IV.11 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$.

x_{CO_2}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,162	313,45	34,0	343,65	49,0	373,15	66,5
	323,35	38,5	353,15	55,5	-	-
	333,65	44,0	363,15	61,7	-	-
0,282	313,15	52,0	343,15	92,5	373,15	146,0
	323,35	65,0	352,75	110,1	-	-
	333,15	78,5	363,15	125,9	-	-
0,369	313,45	70,0	342,65	132,0	372,95	212,0
	323,05	90,0	353,55	165,0	-	-
	333,25	115,0	363,15	188,0	-	-
0,475	313,35	95,0	343,15	213,0	-	-
	323,75	125,0	353,15	250,0	-	-
	332,65	178,0	-	-	-	-

Tableau IV.12 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$.

x_{CO_2}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,396	303,65	21,5	333,85	36,0	363,15	52,5
	313,35	25,7	343,65	41,1	-	-
	324,15	31,2	353,25	46,6	-	-
0,554	302,85	36,0	334,05	64,8	363,05	97,7
	313,35	44,7	343,55	75,1	-	-
	324,15	54,6	353,25	85,9	-	-
0,626	302,95	46,7	333,85	84,5	362,95	132,4
	313,35	57,7	343,85	99,8	-	-
	324,15	71,1	353,25	115,1	-	-
0,712	302,95	60,7	333,55	131,7	362,85	224,2
	313,25	79,0	343,25	163,2	-	-
	323,95	103,4	352,85	193,3	-	-
0,778	302,95	107,8	333,85	271,6	-	-
	312,95	166,6	343,55	312,4	-	-
	323,85	223,3	-	-	-	-
0,812	303,15	213,4	-	-	-	-
	313,05	282,6	-	-	-	-
	322,15	328,6	-	-	-	-

Tableau IV.13 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{CO}_2 + \text{DMEPEG}\}$.

x_{CO_2}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,210	293,35	11,5	323,55	17,6	353,45	25,6
	303,25	13,4	333,25	21,0	363,05	28,1
	311,95	15,0	343,15	23,5	373,35	31,7
0,286	293,55	14,2	322,95	24,4	352,95	31,5
	303,25	16,8	333,35	26,5	363,15	33,6
	312,95	19,8	342,95	29,1	373,35	37,0
0,384	294,15	18,5	322,95	31,0	362,45	47,5
	304,35	23,1	333,15	35,2	373,35	52,0
	313,25	27,1	342,45	39,0	-	-
0,445	293,95	21,5	322,95	38,1	353,15	56,2
	303,05	27,6	333,25	43,8	362,05	60,1
	312,55	32,7	343,45	50,1	373,15	64,4
0,550	292,85	28,4	323,05	48,8	353,35	73,0
	303,15	35,5	333,05	56,8	363,65	81,5
	312,25	42,0	343,25	64,8	373,45	88,5
0,630	292,95	33,0	322,95	58,9	353,45	90,6
	303,25	41,0	333,25	69,0	363,55	101,0
	312,95	49,8	344,25	80,6	373,55	112,0

IV.5.2 Points expérimentaux de bulle des systèmes binaires $\{\text{N}_2\text{O} + \text{Liquide Ionique}\}$

- Tableau IV.14 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$.
- Tableau IV.15 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{SCN}]\}$.
- Tableau IV.16 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$.
- Tableau IV.17 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$.
- Tableau IV.18 : Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]\}$.

Tableau IV.14 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{BMIM}][\text{BF}_4]\}$.

$x_{\text{N}_2\text{O}}$	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,101	292,75	11,4	323,45	16,7	353,25	22,8
	303,35	13,9	333,65	18,6	362,95	25,7
	312,95	15,0	343,45	20,4	372,85	28,1
0,167	292,85	15,9	323,75	25,4	353,25	40,8
	302,75	18,2	333,25	29,4	363,35	44,7
	312,45	21,2	343,25	36,4	373,45	48,4
0,228	294,75	19,3	322,75	33,7	352,65	50,6
	303,65	23,0	333,25	39,9	362,95	56,7
	312,55	26,8	342,65	44,9	372,95	63,0
0,330	293,35	27,3	322,95	49,0	352,85	78,0
	303,15	34,0	332,95	57,4	363,05	88,7
	312,65	40,7	343,15	67,9	373,55	100,0
0,371	292,45	32,7	323,25	62,9	352,45	102,1
	302,95	41,6	333,75	75,7	362,85	117,8
	313,15	51,8	344,15	89,6	372,65	133,3

Tableau IV.15 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{N_2O + [BMIM][SCN]\}$.

x_{N_2O}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,029	293,45	10,3	323,2	15,7	353,1	23,5
	302,75	11,4	333,6	17,9	372,3	27,9
	312,45	13,8	343,7	20,6	-	-
0,111	293,65	19,7	323	30,8	352,8	41,3
	303,05	24,0	332,8	34,5	363	44,7
	312,15	27,3	342,1	37,8	371,6	48,7
0,125	293,55	23,8	323,2	34,7	353,4	49,5
	303,25	27,2	333,7	38,7	363,2	55,2
	312,55	30,5	344,1	44,1	373,2	60,1
0,189	293,05	35,5	322,8	54,1	352,9	81,7
	303,45	40,8	333,2	62,7	363,2	92,2
	312,55	47,2	343,5	72,7	372,7	100,3
0,227	293,85	46,7	324,1	74,8	363,7	125,4
	303,85	55,5	343,6	97,5	373,2	142,6
	313,85	66,4	353,4	108,9	-	-
0,294	322,6	83,0	352,9	144,6	-	-
	333,3	100,8	363,6	166,5	-	-
	343,4	123,8	373,3	184,9	-	-

Tableau IV.16 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{\text{N}_2\text{O} + [\text{DMIM}][\text{MP}]\}$.

$x_{\text{N}_2\text{O}}$	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,087	293,35	21,0	323,25	34,0	353,05	52,9
	303,65	26,0	333,15	39,0	362,85	60,1
	312,85	30,0	343,15	45,2	372,45	68,4
0,119	292,55	25,0	323,05	37,4	353,05	60,6
	303,55	29,0	332,95	41,9	363,15	70,5
	312,95	33,0	343,35	51,0	373,15	80,4
0,175	292,35	30,0	323,05	50,7	353,05	89,0
	303,75	36,0	333,15	57,9	363,35	105,3
	312,95	41,0	343,45	70,8	373,15	117,9
0,253	293,35	48,0	323,25	81,6	353,05	132,0
	303,65	59,0	333,15	96,7	362,85	151,6
	312,85	71,0	343,15	112,0	372,45	164,5
0,336	312,95	80,0	343,45	119,0	-	-
	323,05	91,0	353,05	140,0	-	-
	333,15	105,0	363,35	162,0	-	-

Tableau IV.17 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{N_2O + [(OH)_2IM][Tf_2N]\}$.

x_{N_2O}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,152	303,05	10,2	333,15	16,7	362,45	23,9
	312,35	12,2	342,75	19,2	-	-
	323,45	14,5	352,35	21,6	-	-
0,175	302,85	12,6	333,35	20,1	362,75	27,8
	312,55	15,1	343,35	22,8	-	-
	323,55	17,6	352,85	25,2	-	-
0,278	303,05	21,3	332,95	34,1	362,15	48,5
	312,55	25,1	342,75	38,7	-	-
	323,35	29,6	352,15	43,4	-	-
0,290	303,25	22,7	333,45	36,1	362,65	50,9
	312,95	26,3	343,05	40,7	-	-
	323,55	30,9	352,55	45,6	-	-
0,372	302,95	30,3	332,75	49,5	362,45	73,3
	312,65	36,0	342,75	57,8	-	-
	322,85	42,6	352,55	65,3	-	-
0,437	303,75	38,5	333,95	67,9	363,15	100,1
	313,45	47,9	343,75	78,2	-	-
	323,55	57,7	353,45	88,7	-	-
0,610	302,95	80,7	332,95	181,5	362,15	267,6
	312,45	109,5	342,75	213,6	-	-
	323,35	147,3	352,45	240,7	-	-
0,691	303,05	81,1	333,05	243,2	-	-
	312,95	152,6	342,75	272,3	-	-
	323,35	204,2	352,55	301,0	-	-

Tableau IV.18 – Points expérimentaux de bulle pour différentes compositions du système $\{N_2O + [(CH_3CH_2O)_2IM][Tf_2N]\}$.

x_{N_2O}	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar	T / K	P / bar
0,119	302,95	6,1	322,85	8,3	342,95	10,6	362,55	13,1
	312,65	7,2	332,65	9,5	352,85	11,8	-	-
0,227	303,05	12,3	323,15	16,5	343,55	21,6	363,15	26,8
	312,95	14,3	333,05	18,8	353,45	24,2	-	-
0,267	303,15	14,0	323,15	19,2	343,45	25,5	363,05	31,7
	313,05	16,5	333,05	22,3	353,45	28,6	-	-
0,311	303,05	17,5	323,15	24,3	343,45	31,5	363,05	39,2
	312,95	20,7	333,15	27,6	353,45	35,4	-	-
0,351	303,05	19,8	323,25	27,0	343,65	35,3	363,15	43,9
	313,05	23,3	333,35	31,0	353,35	39,5	-	-
0,387	303,05	21,8	323,25	30,3	342,75	39,4	362,15	49,4
	313,15	25,9	332,25	34,4	352,55	44,4	-	-
0,429	303,05	26,1	323,25	36,0	343,55	47,4	363,15	59,7
	313,05	30,8	333,25	41,4	353,15	53,3	-	-
0,483	303,05	31,6	323,35	44,2	343,65	58,6	363,35	74,3
	313,05	37,6	333,45	51,0	353,35	66,1	-	-
0,517	303,05	35,2	323,55	50,1	343,75	66,7	363,35	84,9
	313,05	42,2	333,55	58,0	353,35	75,6	-	-
0,564	303,05	42,1	323,35	59,8	343,45	80,5	363,45	104,2
	313,05	50,4	333,25	69,7	353,35	91,9	-	-
0,613	302,75	48,6	323,35	71,2	343,25	98,3	362,55	128,7
	312,55	58,8	333,05	83,8	352,75	112,9	-	-
0,644	302,85	54,9	323,65	81,9	343,65	116,5	362,05	153,4
	313,15	67,0	333,45	97,8	353,25	135,4	-	-
0,658	302,75	57,8	323,65	87,9	343,45	127,6	362,75	171,9
	312,85	70,8	333,45	106,1	353,15	149,8	-	-
0,694	302,05	63,1	323,05	113,9	343,15	179,0	360,65	233,0
	312,35	81,8	333,35	149,2	352,45	208,7	-	-
0,781	312,65	98,1	333,25	191,3	-	-	-	-
	323,45	146,1	342,95	240,4	-	-	-	-

IV.5.3 Propriétés critiques et facteurs acentriques des liquides ioniques

Tableau IV.19 – Propriétés critiques et facteurs acentriques des liquides ioniques inclus dans la banque de données estimés selon la méthode de VALDERRAMA [15, 16].

Liquide ionique	T_c / K	P_c / bar	ω
[EMIM][BF ₄]	585,3	23,6	0,7685
[BMIM][BF ₄]	632,3	20,4	0,8489
[HMIM][BF ₄]	679,1	17,9	0,9258
[OMIM][BF ₄]	726,1	16,0	0,9954
[EMIM][PF ₆]	663,5	19,5	0,6708
[BMIM][PF ₆]	708,9	17,3	0,7553
[HMIM][PF ₆]	754,3	15,5	0,8352
[OMIM][PF ₆]	800,1	14,0	0,9069

Bibliographie

- [1] MULDOON, M. ; AKI, S. ; ANDERSON, J. ; DIXON, J. ; BRENNECKE, J., ‘Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids’. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 30, 9001–9009.
- [2] *Contribution of Working Group i to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. **2007**, 996.
- [3] PÉREZ-RAMÍREZ, J. ; KAPTEIJN, F. ; SCHÖFFEL, K. ; MOULIJN, J., ‘Formation and control of N₂O in nitric acid production : Where do we stand today ?’ *Applied Catalysis B : Environmental*. **2003**, *44*, 2, 117–151.
- [4] CHRISTOV, M. ; DOHRN, R., ‘High-pressure fluid phase equilibria : Experimental methods and systems investigated (1994-1999)’. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *202*, 1, 153–218.
- [5] DOHRN, R. ; PEPPER, S. ; FONSECA, J., ‘High-pressure fluid-phase equilibria : Experimental methods and systems investigated (2000-2004)’. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *288*, 1-2, 1–54.
- [6] AKI, S. ; MELLEIN, B. ; SAURER, E. ; BRENNECKE, J., ‘High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids’. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 52, 20355–20365.
- [7] KROON, M. ; SHARIATI, A. ; COSTANTINI, M. ; VAN SPRONSEN, J. ; WITKAMP, G.J. ; SHELDON, R. ; PETERS, C., ‘High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids : Part V. the binary system carbon dioxide + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate’. *J. Chem. Eng. Data*. **2005**, *50*, 1, 173–176.
- [8] JAUBERT, J.N. ; MUTELET, F., ‘VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method’. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *224*, 2, 285–304.
- [9] VITU, S. ; PRIVAT, R. ; JAUBERT, J.N. ; MUTELET, F., ‘Predicting the phase equilibria of CO₂ + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method)’. *J. Supercrit. Fluids*. **2008**, *45*, 1, 1–26.
- [10] JAUBERT, J. ; PRIVAT, R. ; MUTELET, F. *AIChE J.* **2010**, *In press*.
- [11] VITU, S., *Développement d’une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d’interaction binaire de l’équation d’état de Peng-Robinson et mesures d’équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO₂*. Ph.D. thesis. **2007**.
- [12] PRIVAT, R., *Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers*. Ph.D. thesis. **2008**.
- [13] POLING, B. ; PRAUSNITZ, J. ; O’CONNELL, J., *The properties of gases and liquids, 5th edition*. McGraw-Hill, New York, USA. **2001**.
- [14] FERREIRA, A. ; LOBO, L., ‘Nitrous oxide : Saturation properties and the phase diagram’. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 12, 1394–1399.
- [15] VALDERRAMA, J. ; SANGA, W. ; LAZZÚS, J., ‘Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids’. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4, 1318–1330.

- [16] VALDERRAMA, J. ; ROJAS, R., 'Critical properties of ionic liquids. Revisited'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 14, 6890–6900.
- [17] BLANCHARD, L. ; GU, Z. ; BRENNECKE, J., 'High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems'. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 12, 2437–2444.
- [18] ANTHONY, J. ; ANDERSON, J. ; MAGINN, E. ; BRENNECKE, J., 'Anion effects on gas solubility in ionic liquids'. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 13, 6366–6374.
- [19] SHARIATI, A. ; PETERS, C., 'High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids'. *J. Supercrit. Fluids.* **2005**, *34*, 171–176.
- [20] REVELLI, A.L. ; MUTELET, F. ; JAUBERT, J.N., 'Reducing of nitrous oxide emissions using ionic liquids'. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 24, 8199–8206.
- [21] HENNI, A. ; MATHER, A., 'Solubility of nitrous oxide in triethylene glycol monomethyl ether at elevated pressures'. *J. Chem. Eng. Data.* **1995**, *40*, 5, 1158–1160.
- [22] SORIANO, A. ; DOMA JR., B. ; LI, M.H., 'Solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate'. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, *53*, 11, 2550–2555.
- [23] KIM, Y. ; CHOI, W. ; JANG, J. ; YOO, K.P. ; LEE, C., 'Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids'. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *228-229*, 439–445.
- [24] SHIFLETT, M. ; YOKOZEKI, A., 'Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids : [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]'. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 12, 4453–4464.
- [25] COSTANTINI, M. ; TOUSSAINT, V. ; SHARIATI, A. ; PETERS, C. ; KIKIC, I., 'High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids : Part IV. Binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate'. *J. Chem. Eng. Data.* **2005**, *50*, 1, 52–55.
- [26] GUTKOWSKI, K. ; SHARIATI, A. ; PETERS, C., 'High-pressure phase behavior of the binary ionic liquid system 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + carbon dioxide'. *J. Supercrit. Fluids.* **2006**, *39*, 2, 187–191.
- [27] SHARIATI, A. ; PETERS, C., 'High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids : II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *J. Supercrit. Fluids.* **2004**, *29*, 1-2, 43–48.
- [28] ANTHONY, J. ; MAGINN, E. ; BRENNECKE, J., 'Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 29, 7315–7320.
- [29] KUMELAN, J. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, A. ; TUMA, D. ; MAURER, G., 'Solubility of CO₂ in the ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆]'. *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 5, 1802–1807.
- [30] SHARIATI, A. ; GUTKOWSKI, K. ; PETERS, C., 'Comparison of the phase behavior of some selected binary systems with ionic liquids'. *AIChE J.* **2005**, *51*, 5, 1532–1540.
- [31] SHARIATI, A. ; PETERS, C., 'High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids : Part III. The binary system carbon dioxide + 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate'. *J. Supercrit. Fluids.* **2004**, *30*, 2, 139–144.

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail constitue une contribution à l'étude expérimentale et à la représentation des propriétés thermodynamiques des liquides ioniques en présence de composés organiques ou de gaz à effet de serre.

L'étude chromatographique a permis de mieux comprendre les interactions entre les composés organiques et les liquides ioniques. Une cartographie des liquides ioniques a ainsi été mise en place afin de définir leur structure optimale pour un problème de séparation donné.

Le modèle «GC-LSER» a été développé afin de prédire les coefficients de partage de solutés dans les LIs classiques mais aussi à tâche spécifique. De nouvelles données expérimentales restent nécessaires afin d'améliorer le pouvoir prédictif du modèle pour les cations de type pyridinium, pyrrolidinium et sulphonium.

L'analyse par spectroscopie RMN des systèmes {thiophène ou benzène + liquides ioniques} a démontré que le soluté interagit principalement avec le cation, alors que les anions de type thiocyanate et méthylphosphonate jouent un rôle secondaire. Dans le cas des fortes interactions soluté-liquide ionique, nous avons proposé une possible organisation structurale pour ces systèmes.

Nous avons également évalué la capacité de trois liquides ioniques à extraire le benzène, le thiophène et les alcools linéaires d'un mélange aliphatique grâce à de mesures d'équilibres liquide-liquide. Les valeurs élevées des sélectivités et capacités obtenues avec ces liquides ioniques indiquent qu'ils peuvent remplacer les solvants utilisés à l'heure actuelle.

Les modèles thermodynamiques tels que NRTL et UNIQUAC représentent de manière satisfaisante les données d'équilibres liquide-liquide.

Dans une dernière partie, les performances des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre ont été examinées. Les mesures de solubilités du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote dans de nouveaux liquides ioniques ont été obtenues à l'aide d'une

cellule haute pression à volume variable.

Les résultats ont permis de mettre en évidence l'influence de la structure du liquide ionique sur l'efficacité d'absorption de ces gaz. L'utilisation de liquides ioniques à tâche spécifique est préconisée afin d'améliorer la solubilité des gaz.

Le modèle PPR78 restitue correctement les données expérimentales des systèmes binaires {gaz + liquide ionique}. Pour élargir le modèle PPR78 et améliorer le caractère prédictif vis-à-vis des liquides ioniques, il est nécessaire de compléter les banques de données expérimentales.

Résumé

Résumé en français

De nos jours, remplacer les solvants organiques utilisés traditionnellement dans l'industrie chimique par une nouvelle génération de solvants moins toxique, moins inflammable et moins polluante est un défi considérable. Les liquides ioniques, sels liquides qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives. Le but de ce travail est d'étudier le comportement des liquides ioniques en présence de composés organiques ou de gaz afin d'établir leur domaine d'applications dans le génie des procédés.

Dans un premier temps, une étude chromatographique présente les interactions entre composés organiques et les liquides ioniques. Les données de rétention ont permis d'estimer la sélectivité à dilution infinie de plusieurs liquides ioniques pour différents problèmes de séparation. Un modèle de solvatation «GC-LSER» a été développé afin de prédire les coefficients de partage de solutés dans des liquides ioniques classiques et fonctionnalisés. Ensuite, l'étude des équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires ont permis d'évaluer l'efficacité de trois liquides ioniques pour trois problèmes de séparation fréquemment rencontrés dans l'industrie chimique (extraction des composés aromatiques, du thiophène ou des alcools linéaires). Les valeurs des sélectivités et des coefficients de distribution élevées indiquent que les liquides ioniques étudiés peuvent remplacer les solvants traditionnels. Enfin, les performances des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre sont évaluées grâce à des mesures de solubilités du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote dans les liquides ioniques sous hautes pressions. Les données expérimentales ont été utilisées afin d'étendre le modèle PPR78 (Predictive 1978, Peng-Robinson equation of state) aux systèmes $\{\text{CO}_2 + \text{liquide ionique}\}$.

Mots-clés : liquides ioniques, composés organiques, coefficients d'activité à dilution infinie, modèle de solvatation, méthode de contributions de groupes, équilibre liquide-liquide, modèles thermodynamiques, équilibre liquide-vapeur, équation d'état cubique.

Résumé en anglais

Nowadays, replacement of conventional organic solvents by a new generation of solvents less toxic, less flammable and less polluting is a major challenge for the chemical industry. Ionic liquids have been widely promoted as interesting substitutes for traditional solvents. The aim of this work is to study the behavior of ionic liquids with organic compounds or

gases in order to determine their range of applications in process engineering. First, interactions between organic compounds and ionic liquids are studied using inverse gas chromatography. The activity coefficients at infinite dilution are used to calculate capacity and selectivity of different ionic liquids for different separation problems. A solvation model «GC-LSER» is proposed in order to estimate the gas-to-ionic liquid partition coefficients in alkyl or functionalized ionic liquids. Then, liquid-liquid equilibria measurements of ternary systems were carried out in order to evaluate the efficiency of three ionic liquids for three separation problems frequently encountered in chemical industry (extraction of aromatic compounds, thiophene or linear alcohols). The high values of distribution coefficients and selectivities indicate that the investigated ionic liquids could replace the traditional solvents. Finally, the performance of ionic liquids for greenhouse gases capture was examined through solubility measurements of carbon dioxide and nitrous oxide in ionic liquids at high pressure. The experimental data is used in order to extend the model PPR78 (Predictive 1978, Peng-Robinson equation of state) to systems containing {CO₂ + ionic liquid}.

Keywords : ionic liquids, organic compounds, activity coefficients at infinite dilution, solvation model, group contribution method, liquid-liquid equilibrium, thermodynamics models, vapor-liquid equilibrium, cubic equation of state.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Luc DARIDON, Professeur, Université Pau et Pays de l'Adour, Pau

Monsieur Jacques JOSE, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame REVELLI Anne-Laure

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : applications à la protection de
l'environnement**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 01 septembre 2010

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX