



MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

MAGISTER EN PHYSIQUE Ecole Doctorale Energies Renouvelables

Présenté par
M. Naceur Rabie

Sur le thème

Etude des propriétés physico-chimiques des
liquides ioniques dans le but de leur
utilisation dans un concentrateur solaire

Devant le jury d'examen, à Tlemcen le 09 Avril 2013

Composé de :

Président

M. BENYOUCEF Boumedienne.

Professeur Université ABOUBEKR BELKAID-Tlemcen

Directeur de Mémoire

M. BELARBI El Habib

Professeur Université IBN KHALDOUN de Tiaret

Examineurs

M. BENOUAZ Tayeb

Professeur Université ABOUBEKR BELKAID-Tlemcen

M. CHABANE SARI Nasr-eddine

Professeur Université ABOUBEKR BELKAID-Tlemcen

M. BIBI TRIKI Nacreddine

Professeur Université ABOUBEKR BELKAID-Tlemcen

DEDICACES

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents.

Ma femme et mes enfants Moued et khadidja

Mes sœurs et mes frères qui m'ont encouragé.

A tous mes amis.

RABIE

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

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

Au terme de notre travail qui a été réalisé à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Le professeur ; M. BELARBI H. qui a bien voulu accepter de diriger ce travail avec ses précieux conseils, ses encouragements et qui avait manifesté un intérêt particulier pour le mener à terme.

Je tiens à remercier M. le Professeur BENYOUCEF B. directeur du laboratoire des énergies renouvelables pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour mener à bien mes travaux de mémoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours disponible pour répondre aux besoins des étudiants.

Je remercie vivement M. le professeur BENOUAZ T., M. le professeur CHAABAN SARI N. et M. le professeur BIBI TRIKI N. de l'université Aboubaker Belkaid de Tlemcen qui ont bien voulu juger ce travail.

A ma famille qui a porté avec moi le poids de mes soucis et mes difficultés. Que mes parents et mes frères trouvent ici l'expression de mon plus profond attachement et de ma gratitude infinie (CHERIER M.Kamel, MIMOUNI, M BOUMEDAINE, G. Mohamed, BOMAAZA B.)

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, à mener ce travail à terme.

A mes ami(e)s qui ont tenté de me porter de l'aide et du soutien. A tous ceux que je n'ai pas cité, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Résumé :

Le but de cette étude est de tester quelques liquides ioniques comme fluides caloporteurs dans un système solaire. L'intérêt de cette nouvelle classe de composés (liquides ioniques) se résume dans leurs propriétés physicochimiques intéressantes du point de vue écologique et industriel. On cite à titre d'exemples, leur point de fusion très bas, leur stabilité thermique, leur stabilité à l'air et à l'humidité, leur utilisation comme solvant organique respectueux de l'environnement et leur utilisation comme électrolytes et récemment comme fluide caloporteur. Dans ce contexte nous sommes fixés comme objectifs l'étude des propriétés physico-chimiques et en particulier thermique de quelques liquides ioniques, synthétisés localement, ou commercialisés afin de les employer dans un concentrateur solaire.

Abstract :

The purpose of this study is to test some ionic liquids as heat transfer fluids in a solar system. The interest of this new class of compound (ionic liquid) is summed up in interesting physicochemical properties of ecologically and industry. We can cite as examples, their low melting point, thermal stability, stability to air and moisture, organic solvent use as environmentally friendly and their use as electrolytes and heat transfer fluid. In this context we have set ourselves the objective of studying the physicochemical properties and in particular a thermal ionic liquids, synthesized locally or marketed in order to use them in a solar concentrator.

الملخص:

الغرض من هذه الدراسة هو اختبار بعض السوائل الأيونية وسوائل نقل الحرارة في النظام الشمسي. تتلخص الفائدة من هذه الفئة الجديدة من المركبات (السوائل الأيونية) في الخصائص الفيزيائية والكيميائية المهمة من الناحية الأيكولوجية والصناعية. نذكر على سبيل المثال حرارة منخفضة، الاستقرار الحراري والاستقرار في الهواء والرطوبة، واستخدام المذيبات العضوية والصديقة للبيئة. في هذا السياق وضعنا لأنفسنا هدفا لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية وعلى وجه الخصوص مصدر السوائل الأيونية الحرارية، وتولييفها تسويقها محليا من أجل استخدامها في المركبات الشمسية.

Liste des figures

Fig. (I.1) : le sel d'heptadichloroaluminate	3
Fig. (I.2) : Double nature de la sélectivité d'une colonne 10-m [BMIM,Tf]	4
Fig. (I.3) : Photographie (A) d'une matrice solide CHCA contenant des cristaux et (B) d'une matrice ILM dans laquelle les analytes sont dissous de façon homogène	8
Fig. (I.4): Concentrateur parabolique	21
Fig. (I.5): Concentrateur cylindro-parabolique	24
Fig. (I.6): Système de la centrale à tour	28
Fig. (II.1) : Exemple de classes de cations des liquides ioniques	44
Fig. (II.2) : Quelques exemples d'anions	44
Fig. (II.3): Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique	53
Fig. (II.4) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques -a) C _n mimTf ₂ N et -b) C _n mimPF ₆ à 25°C.....	54
Fig. (II.5) : Influence de la température sur la viscosité de a) C ₄ mimPF ₆ et b) C ₄ mim NT ₂ f ⁻ Fig. (II.6) : Absorption d'eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C ₈ mimNO ₃ , x : C ₈ mimCl, ○ : C ₄ mimBF ₄ et □ : C ₄ mimPF ₆).	55
Fig. (III.1) : Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD	73
Fig. (III.2) : Schéma de la DSC.....	78
Fig. (III.3) : T _g (la température de transition vitreuse)	81
Fig. (III.4) : T _f (Température de fusion)	96
Fig. (III.5) : Principe expérimental du fil chaud	98

Liste des tableaux

Tableau (II.1) : Températures de fusion de quelques liquides ioniques.....	51
Tableau (II.2) : Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition .	51
Tableau (II.3) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium.....	51
du liquide ionique sur la température de décomposition	
Tableau (II.4) : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquides ioniques à base imidazolium	52
Tableau (II.5) : Densité de quelques Liquides ioniques.....	53
Tableau (II.6) : Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C.....	56
Tableau (II.7) : Propriétés quelques liquides ioniques.....	56
Tableau (II.8) : Propriétés principales d'huile thermique et liquide ionique [C ₈ mimPF ₆]	59
Tableau (II.9) : Solubilités mutuelles de l'eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiante.....	60
Tableau (II.10) : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques. M = Miscible ; PM = Partiellement miscible ; I = Immiscible MeOH = Méthanol ; ACN = Acétonitrile ; THF = Tétrahydrofurane ; EtOAc = Acétate d'éthyle ; Acet = Acétone	61
Tableau (II.11) : Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF ₆ et d'autres solvants organiques	62
Tableau (II.12) : Solubilité des gaz dans les liquides ioniques	62
Tableau (II.13) : Solubilité de l'hydrogène dans les LI à 0,101MPa ($k_H = P(H_2)/X(H_2)$), avec la pression partielle en hydrogène exprimé en MPa)	63
Tableau (II.14) : Les propriétés des sels fondus et des liquides métaux	63
Tableau (II.15) : mélange des sels fondus (avant et après)	64
Tableau (III.1) : Exemple de techniques d'analyse thermique.....	71
Tableau (III.2) : Quelques valeurs de la viscosité des fluides (à 20°C et à pression atmosphérique normale)	89
Tableau (III.3) : Exemple avec l'huile de glycérine.....	90
Tableau (III.4) : comparaison des différentes méthodes de détermination de la viscosité des liquides quant à leur application, leur domaine de mesure et leur possibilité de normalisation Avec le viscosimètre de Höppler, on doit connaître la densité pour pouvoir calculer la viscosité.....	91

Dédicaces
Remerciements

Tables des matières

Résumé	i
Abstract	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Introduction générale.....	1

Chapitre I

I.a. Les liquides ioniques et leurs applications

I.b. Les systèmes de conversion et de stockage de l'énergie solaire

I.1. LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATION	6
I.1.1 LES LIQUIDES IONIQUES	6
I.1.2 HISTORIQUE.....	6
I.1.3 UTILISATION DES LIQUIDES IONIQUES.....	10
I.1.3.1.1 Catalyse acide	11
I.1.3.1.2 Réactions catalysées par des complexes de métaux de transition.....	11
I.1.3.2 Applications dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse	14
I.1.3.2.1 Extraction liquide – liquide.....	15
I.1.3.2.3 Micro-extraction en phase liquide (LPME)	16
I.1.3.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)	16
I.1.3.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC)	18
I.1.3.3 Electrophorèse capillaire (CE)	19
I.1.3.4 Spectrométrie de masse.....	20
I.1.3.5 Utilisation comme liquides Technologiques.....	22
I.2 LES SYSTEMES DE CONVERSION ET DE STOCKAGE	24
DE L'ENERGIE SOLAIRE	
I.2.1 DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS À CONCENTRATION	24
Historique	24
I.2.1.1 LE REFLECTEUR PARABOLIQUE	26
Les principes et la technologie	26
La réception du rayonnement	27
Le stockage de la chaleur	29
I.2.1.2 LE REFLECTEUR CYLINDRO-PARABOLIQUE	29
Les principes et la technologie.	30
La réception du rayonnement	30
Le stockage de la chaleur	32
I.2.1.3 LA CENTRALE A TOUR.....	33
Les principes et la technologie	
La réception du rayonnement	37
a - Le récepteur à eau-vapeur	37
b - Le récepteur à sel fondu.	38
c - Le récepteur à métal fondu.....	39
d - Le récepteur à air.	40
Le stockage de la chaleur	40

a - Cas de l'eau vapeur	40
b - Cas du sel fondu.....	41
c - Cas du sodium.....	42
d - Cas de l'air	43
1.3 CONCLUSION.	44
Références Biographiques	

Chapitre II

Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

II.1 INTRODUCTION	46
II.2 STRUCTURE DES LIQUIDES IONIQUES	47
II.3 IMPURETES DES LIQUIDES IONIQUES	48
II.3.1 Les sels organiques de départ et les composés volatils.	48
II.3.2 Les cations alcalins	49
II.3.3 L'eau et les ions halogénure	50
II.4 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES	51
II.4.1 Le point de fusion	52
II.4.2 La stabilité thermique	54
II.4.3 La densité.....	55
II.4.4 La viscosité.....	57
II.4.5 La Conductivité	60
II.5 OPTIMISATION DES LIQUIDES IONIQUES PAR COMBINAISON D'ANIONS ET CATIONS.....	61
II.6 CAPACITE DU STOCKAGE DES LIQUIDES IONIQUES.....	62
II.7 MISCIBILITE A L'EAU.....	63
II.8 SOLUBILITE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES	64
II.9 SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDE IONIQUE	65
II.10 MELANGE DE DIVERS LIQUIDES IONIQUES POUR OPTIMISER LEURS PROPRIETES.	67
II.11 RELATION STRUCTURE / PROPRIETES	67
II.11 TOXICITE.....	70
II.12. CONCLUSION	71
Références Biographiques	

Chapitre III

Techniques expérimentales

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES	72
III.1 INTRODUCTION.....	72
III.2 L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)	73
III.2.1 Principe de l'ATD.	73
III.2.2 Description de l'appareillage	74
III.2.3. Avantages et inconvénients.....	75
III.3. ANALYSE DIFFERENTIELLE À BALAYAGE (CALORIMETRIE) (DSC)	75
III.3.1 Principe de la DSC	75
III.3.1.a. La DSC à flux de chaleur	77
III.3.1.b La DSC à pouvoir de compensation	78
III.3.2. Description de l'appareillage	79
III.3.3. Limites de la méthode	80

III.4. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE	81
III.4.1. Température de fusion, enthalpie de fusion	81
III.4.2 La transition vitreuse	82
III.4.3 Flux de chaleur	83
III.5. ELEMENTS THERMODYNAMIQUE DANS LA DSC	83
III.5.1 Le Potentiel chaleur (latente)	84
III.5.2 Capacité de la chaleur	85
III.5.3 Enthalpie.....	85
III.5.4 Entropie	87
III.5.5 Transition de phase.....	87
III.5.6 La température de fusion.....	89
III.6. LA VISCOSITE	90
III.6.1 Définition	91
III.6.1.a. La nature du fluide.....	92
III.6.1.b. La nature de l'écoulement	92
III.6.2.a. Température.....	93
III.6.2.b. Pression.	94
III.6.3 Principe de la méthode	94
III.6.3.1 Viscosimètre capillaire	95
III.6.3-2 Viscosimètre a chute de bille	95
III.6.3-3 Viscosimètre rotatif.....	96
III.7 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	96
III.7.1 Mesure de la conductivité thermique	97
III.7.1.2 Les méthodes en régime quasi établi.....	98
III.7.1.2.a. La méthode fil chaude	99
III.7.1.2.b. La méthode des sondes.....	100
III.8. CONCLUSION	101
Références Biographiques	

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV .1 INTRODUCTION	99
IV.2 Procède solaire concentre.....	99
IV.3 Capteur cylindro-parabolique	100
IV.4 Définition des enchantions	101
IV.4.1 [BDMIM ⁺][BF ₄ ⁻].....	101
IV.4.2 [l'aliquat366 ⁺][PF ₆ ⁻] (C ₂₅ H ₅₄ N ⁺)(PF ₆ ⁻).....	101
IV.4.3 [BMIM ⁺][Br ⁻]	102
IV.5 Mesures de DSC.....	102
IV.5.1 LE liquide ionique :[HMMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	102
IV.5.2 Le liquide ionique : [MPrPI] ⁺ [NTf ₂] ⁻	104
IV.5.3 Le liquide ionique : [l'aliquat366 ⁺][PF ₆ ⁻] (C ₂₅ H ₅₄ N ⁺)(PF ₆ ⁻)	105
IV.6 Mesures de viscosité	106
IV.6.1 Objectifs	106
IV.6.2 Techniques de mesures de viscosités	106
IV.6.3 Description du viscosimètre de ubbelohde	106
IV.6.4 Procédure expérimentale	107
IV.6.4.1 Le liquide ionique [BDMIM ⁺][Br ⁻].....	107
IV.6.4.1.1 Détermination de la masse moléculaire	108

IV.6.4.2 Le liquide ionique [l'aliquat 366+][PF ₆ ⁻] (C ₂₅ H ₅₄ N ⁺)(PF ₆ ⁻)	108
IV.6.4.2.1 Détermination de la masse moléculaire	109
IV.6.4.3 Le liquide ionique [BMIM ⁺][Br ⁻]	109
IV.6.4.3.1 Détermination de la masse moléculaire	110
IV.6 Comparaison avec les autres fluides caloporteurs	110
IV.6.1 Divers fluides caloporteurs	111
IV.6.1.1 Eau	111
IV.6.1.2 Les huiles thermiques synthétiques	111
IV.6.1.3 Les sels fondus	112
IV.6.1.4 Les liquides ioniques	114
IV.7 CONCLUSION	119
CONCLUSION GENERALE	121
PERSPECTIVE	122
Annexe 1..	123
Annexe 2	124
Annexe 3	125
Annexe 4	126
Annexe 5	127
Annexe 6	128

Introduction générale

L'approvisionnement énergétique mondial est aujourd'hui essentiellement basé sur l'utilisation des ressources fossiles et nucléaire. A terme, de telles sources d'énergie pourraient causer de sérieux préjudices à notre environnement. Les pollutions atmosphériques et l'effet de serre, mis en cause dans le réchauffement climatique, associés aux retombées radioactives liées au nucléaire sont des conséquences attendues.

Cela argue d'un réexamen du système d'énergie actuel, a fortiori lorsqu'on connaît le caractère non renouvelable des ressources employées. Au rythme des consommations actuelles, ces ressources devraient s'épuiser dans un horizon relativement proche.

On peut classer les énergies renouvelables en six familles et qui sont: l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, le biogaz, la géothermie, l'énergie des océans et l'énergie solaire. Les énergies issues des végétaux, des combustibles fossiles, des eaux marines, sont en fait des énergies différées ou de seconde main provenant du soleil.

Sa durée probable de cinq milliards d'années nous laisse de grandes espérances à long terme; lorsqu'il disparaîtra, toute vie sur terre sera de toute façon impossible.

Un système d'énergie solaire peut être avancé comme solution à la fois renouvelable et non polluante. Pour envisager la généralisation d'un système d'énergie basé sur le solaire et dans le cadre de notre travail, nous envisageons l'étude de quelques liquides ioniques comme fluides caloporteurs dans un système solaire.

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

L'objectif de ce travail est de tester cette nouvelle classe de composés (liquides ioniques) dont les propriétés physicochimiques sont intéressantes du point de vue écologique et industriel.

Un système solaire à base de ces liquides ioniques est souhaitable pour obtenir des températures supérieures à 200 °C.

Ce système se présente comme un module ayant un réflecteur de forme parabolique disposé cylindriquement dans un système solaire.

Cette géométrie lui permet de focaliser l'énergie solaire incidente, selon une génératrice linéaire où est placé un tube absorbeur dans le quel circule le fluide caloporteur qui est le liquide ionique.

CHAPITRE I

I.1. LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS

I.2. LES SYSTEMES DE CONVERSION ET DE STOCKAGE DE L'ENERGIE SOLAIRE

I.1. LES LIQUIDES IONIQUES ET LEURS APPLICATIONS

I.1.1 LES LIQUIDES IONIQUES

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

I.1.2 HISTORIQUE

La description du premier liquide ionique date du milieu du 19^{ème} siècle lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, AlCl₃, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présumé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate [I.1] .

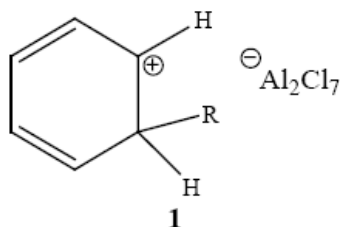
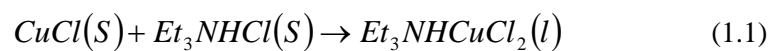


Fig. (1.1) : le sel d'heptadichloroaluminate

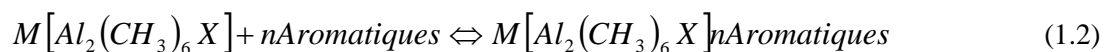
Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20^{ème} siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) dont le point de fusion est de

12°C. Ces découvertes furent le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [I.2].

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation :



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



Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole des schistes bitumineux . Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en collaboration avec la National Science Fondation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimiques de tels mélanges, en particulier NaCl/AlCl₃,

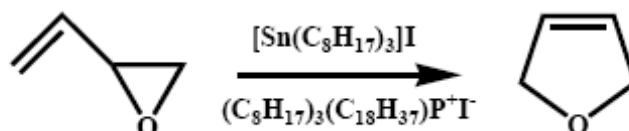
qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Les travaux sur le dépôt électrolytique d'aluminium à partir d'électrolytes constitués de mélanges d'halogénures d'1-éthylpyridinium avec AlCl_3 inspireront les équipes de l'US Air Force menées par le Dr Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges mais aucune application n'aboutira en raison d'une fenêtre électrochimique trop étroite. Puis de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium seront mis au point [I.3].

Ces liquides ioniques à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants. Une très grande gamme de liquides ioniques de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike Zaworotko et le Dr Joan Fuller [I.4].

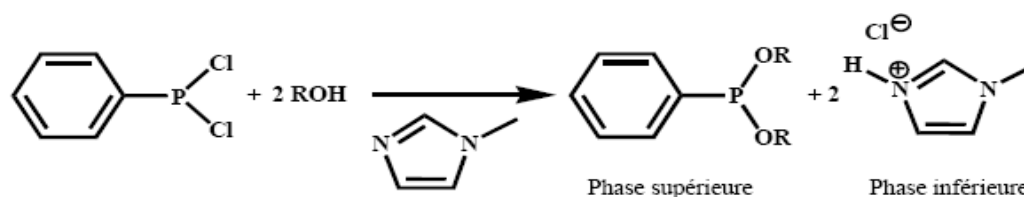
Ce n'est qu'au début des années 1990 que proposent les liquides ioniques furent utilisés comme solvants. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux. Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des liquides ioniques ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement.

Actuellement seulement trois (03) procédés basés sur les liquides ioniques sont exploités à notre connaissance. Le procédé Difasol (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans les liquides ioniques à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les liquide ionique permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase liquide ionique, la récupération aisée des

produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels. La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co)[I.5]. Ce liquide ionique apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction.



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



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

I.1.3 UTILISATION DES LIQUIDES IONIQUES

De par la variété de leurs propriétés physico chimiques, les liquides se sont affirmés au cours de cette dernière décennie comme de bon solvants pour la synthèse organique. Ils permettent en effet, de par la grande variété de leurs propriétés physico chimiques, de solubiliser à la fois les molécules ioniques et polaires ainsi que les composés organiques classiques. Il paraît actuellement plus de 40 articles par jour utilisant les liquides ioniques comme solvants, et

environ 150 revues sur le sujet par an. Il est donc impensable de confiner de manière exhaustive les différentes utilisations des liquides ioniques en tant que solvant [I.7].

Certes de par leur faible volatilité, les liquides ioniques se révèlent des alternatives intéressantes aux solvants moléculaires classiques. La sécurité des procédés s'en trouve grandement améliorée car tous les liquides ioniques sont ininflammables. De plus la contamination atmosphérique devient négligeable, ce qui réduit considérablement les conséquences pour la santé des opérateurs. Malgré tout, si la plupart des liquides ioniques sont peu toxiques, il est difficile d'admettre que des sels dont l'anion est un cyanure ou un mercurate soient qualifiés de « éocompatibles ».

I.1.3.1 Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électroactivité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque batterie...). Pour exemple, Caja et coll. ont montré, dans la recherche des batteries aux ions Li^+ qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel [I.8]. De plus, leurs domaines d'électroactivité peuvent atteindre 4,5 V comparé à 1,2 V pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.

I.1.3.1.1 Catalyse acide

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines [I.9]. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régiosélectivité par rapport aux solvants organiques.

D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé permettant ainsi un possible recyclage des liquides ioniques (aspect environnemental). Une des premières applications des liquides ioniques fut naturellement l'utilisation de chloroaluminates à la fois en tant que solvant et acide de Lewis. En effet en modifiant la stoechiométrie entre le chlorure d'aluminium et le chlorure d'ammonium il est possible d'obtenir un liquide ionique basique ($R < 1$), neutre ($R = 1$), ou acide ($R > 1$). [I.10]. Dès lors, les substitutions électrophiles aromatiques telles que les réactions d'alkylations de Friedel Crafts, nitration et chloration aromatiques peuvent être réalisées sans ajout supplémentaire d'acide de Lewis. En revanche en utilisant cette méthode, les régiosélectivités sont tout à fait similaires à ce qui peut être obtenu par des méthodes plus traditionnelles. De plus les liquides ioniques à base de chloroaluminates restent extrêmement sensibles à l'humidité et sont difficilement recyclables.

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

Comme précédemment mentionné, les liquides ioniques sont de bons solvants pour toutes les espèces chargées. En particulier les catalyseurs à base de complexes de métaux de transition sont pour la plupart solubles dans les liquides ioniques. Les phénomènes d'accélération sont tout à fait similaires à ceux obtenus pour les substitutions nucléophiles.

Dans de nombreux cas, la présence de liquides ioniques peut modifier en profondeur la nature du catalyseur et donc du cycle catalytique. Par exemple, en utilisant des sels d'imidazolium une faible quantité de base suffit à déprotoner l'hétérocycle en position (2) [I.11]. Dès lors, le carbène se forme et peut se lier fortement au métal de transition utilisé. Le complexe métal-carbène possède alors une activité bien différente du précurseur utilisé. Également, les sels d'ammonium sont connus pour stabiliser des nanoparticules de métal de transition, ainsi en présence de bromure de tétrabutylammonium, le palladium s'agrège en nanoparticules qui

catalysent les réactions de couplage avec des cinétiques souvent très importantes. Malgré tout, si ces modifications des catalyseurs sont souvent macroscopiquement bénéfiques à la réaction et aux sélectivités, leur nature réelle est souvent méconnue. Il est également possible de tirer partie des différentes propriétés de solubilité des liquides ioniques.

En effet, si la majorité ne sont pas miscibles dans des solvants peu coordinants tels que l'hexane ou l'éther diéthylique, les sels possédant des petits anions qui sont pour la plupart miscibles à l'eau, ceux comportant un anion hydrophobe formeront quand à eux deux phases distinctes. Par exemple, dans les créations de liaisons carbone, l'utilisation de bromure de phosphonium portant une longue chaîne perfluorée a permis d'éliminer facilement les sels d'ammonium formé lors de la réaction de Sonogashira. Cette réaction entre un halogénure aromatique (ici bromure) et un alcyne vrai est catalysée traditionnellement par un complexe de palladium en association avec un sel de cuivre.

Le produit est récupéré par extraction à l'hexane après réaction alors que le bromure d'ammonium formé est éliminé par un lavage à l'eau à contre courant. Le complexe de palladium est conservé dans la phase liquide ionique sans perte notable d'activité. Malgré tout, en présence de sel d'imidazolium, le même principe de lavage peut être appliqué mais l'activité est largement diminuée, probablement par formation de carbène de palladium.

Cette propriété permet de réaliser des procédés mettant en jeu plusieurs phases distinctes. Ainsi, les principes généraux de la catalyse multiphasique peuvent être appliqués avec les liquides ioniques. Il est ainsi possible de piéger dans une phase liquide ionique les catalyseurs à base de métaux de transition. De 1996 à 2004, la société Eastmann Chemical Company a confiné un catalyseur à base d'étain dans un sel de phosphonium pour réaliser l'isomérisation du 3,4-époxybutène en 2,5-dihydrofurane avec une productivité de 1400 tonnes par an. Globalement, le procédé mettait en œuvre 3 réacteurs continus mélangés suivi d'un évaporateur et d'un train de distillation [I.12]. De plus un extracteur en continu à contre courant assurait le recyclage du

catalyseur. Un autre exemple de catalyse biphasique utilisant un liquide ionique est le procédé dimersol réalisant la dimérisation d'alcène linéaire, typiquement le propène ou le butène. Cette réaction qui conduit aux alcènes branchés est traditionnellement catalysée par un complexe cationique de nickel. Il s'est avéré qu'en utilisant un contre ion aluminate et comme solvant des chloroaluminates la réaction pouvait être menée entre -15°C et 5°C . A ces températures, le catalyseur se situe dans une phase distincte qui peut être facilement recyclée après une simple séparation de phase. De nettes améliorations au niveau de l'activité et la sélectivité sont également observées ce qui a permis de réaliser une extension à des oléfines moins réactives. Enfin, la taille du réacteur a pu être réduite en comparaison avec le procédé en phase homogène ce qui facilite le contrôle de la réaction. Plusieurs autres procédés utilisent ce concept de solubilité différentielle.

I.1.3.1.3 Biocatalyse

La biocatalyse est une méthode particulièrement attrayante du fait de la grande activité et la grande stéréospécificité des enzymes. En revanche, les enzymes ne sont actifs que sur un nombre limité de substrat qui doivent être soluble en milieu aqueux pour pouvoir être transformé.

Dès lors de nombreuses équipes se sont tournées vers l'utilisation d'autres solvants pour effectuer des réactions enzymatiques. Les premiers exemples de biocatalyse dans les liquides ioniques sont apparus au début des années 2000 et concernait principalement l'utilisation de sels d'ammonium et d'imidazolium. L'intérêt principal au début était tout simplement de remplacer les solvants organiques par d'autres liquides non volatils qu'il serait possible de recycler. Les enzymes sont des objets biologiques dont l'activité est intimement liée à la structure tridimensionnelle [I.13].

En effet, il est fréquent que la transformation fasse intervenir des résidus dans une poche active qui sont à la fois proches spatialement mais éloignés dans la séquence de la protéine. La conformation est maintenue par de nombreuses interactions inter et intra moléculaires (pont disulfure, liaison hydrogène). Dès lors, l'utilisation de solvants différents, ici les liquides

ioniques, peuvent engendrer une dénaturation de la protéine et consécutivement une inactivité de l'enzyme. De manière générale, il s'est avéré que les liquides ioniques ne conduisaient pas systématiquement à la dénaturation des protéines. La présence d'une faible quantité d'eau était souvent nécessaire à l'activité catalytique mais il y a de nombreux cas où l'enzyme fonctionne dans un liquide ionique anhydre [I.14] .

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

Les différentes propriétés originales des liquides ioniques, présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités de dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années [I.15]. Enfin, une application des liquides ioniques comme matrice a été récemment étudiée.

I.1.3.2.1 Extraction liquide – liquide

Les propriétés physico – chimiques des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non miscibilité avec d'autres solvants, et la bonne solubilité des composés organiques et inorganiques, en font un milieu de choix pour les techniques d'extraction liquide – liquide et de microextraction en phase liquide (LPME) [I.16] .

L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Ils ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM,PF₆] et [BMIM,NTf₂] dans l'extraction du Sr²⁺ avec l'utilisation de l'éther-couronne dicyclohexano-18-6 comme agent extractant . De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion...). ont réalisé

l'extraction des composés Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} dans du $[\text{BMIM},\text{PF}_6]$ avec de la dithizone comme agent chélatant. Ils ont montré que l'extraction était plus efficace dans le liquide ionique que dans le chloroforme. De plus, il est possible de recycler facilement le liquide ionique par désextraction des ions métalliques en faisant varier le pH [I.17].

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués pour de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués ou les hydrocarbures polyaromatiques polycycliques (HAP). ont évalué en détail les propriétés du $[\text{BMIM},\text{PF}_6]$ et ont déterminé le coefficient de distribution $[\text{BMIM},\text{PF}_6]/\text{eau}$ et $[\text{BMIM},\text{PF}_6]/\text{heptane}$ de quarante composés différents pH [I.18]. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivé d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

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

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont permis de s'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des microextractions sur goutte pendante. On a réalisé une étude de trois liquides ioniques $[\text{C}_n\text{MIM},\text{PF}_6]$ (avec $n = 4,6,8$) comparé avec l'octanol en LPME sur des hydrocarbures polyaromatiques (HAP) [I.19].

Les résultats montrent une amélioration de l'extraction avec les liquides ioniques comparés à l'octanol, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les liquides ioniques à chaînes alkyles plus grandes.

I.1.3.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité, leur polarité, leur grande viscosité et le fait qu'ils soient ininflammables, ont fait de ces composés, des candidats uniques dans la recherche de nouvelles phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse. La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et coll. [I.20]. Mais c'est au cours des années 80 que cet axe de recherche

a connu un réel essor par les travaux de l'équipe de Poole. Cependant, les études réalisées avec des liquides ioniques à base de cation alkylammonium et alkylphosphonium ont montré des limites telles que leur instabilité thermique et leur fenêtre de température relativement faible à l'état liquide. Plus récemment, l'émergence des liquides ioniques à base de cation imidazolium et pyridinium, a permis, avec succès, de réaliser de nouvelles phases stationnaires stables avec des sélectivité particulières. Armstrong et coll. ont étudié le comportement chromatographique de plusieurs composés en utilisant le [BMIM,PF₆] et le [BMIM,Cl] comme phase stationnaire .

Ils ont observé que ces phases stationnaires possèdent une double nature, c'est-à-dire qu'elles sont capables de séparer les composés non polaires comme une phase apolaire, mais aussi les composés polaires comme une phase polaire.[I.21]

De plus, le [BMIM,Cl] interagit plus fortement avec les molécules donneur – accepteur de proton, comparé au [BMIM,PF₆] qui interagit plus fortement avec les composés non polaires. Ces études ont montré cependant quelques limites propres à ces nouvelles phases stationnaires telles que la température maximum d'utilisation (< 200°C) et la faible efficacité des pics pour certains analytes (alcools, acides). La grande flexibilité des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques selon la nature du cation ou de l'anion, a permis, par la synthèse de nouveaux liquides ioniques, d'aller au-delà de ces limites. Andersen et coll. Ont étudié le 1-benzyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate [BEMIM,CF₃SO₃] et le 1-(4-méthoxyphényl)-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonate [MPMIM,CF₃SO₃] comme phase stationnaire en GC [I.22] .

Ces nouveaux liquides ioniques ont une meilleure stabilité thermique et permettent d'obtenir des profils de pic symétriques tout en conservant cette propriété de double nature au niveau de la sélectivité .De plus, ces nouvelles phases montrent de meilleurs résultats pour des séparations de composé isomères par rapport aux phases stationnaires classiques. Dans leur dernière étude, Andersen et coll. ont obtenu des séparations à des températures supérieures à 250°C avec une

haute sélectivité et une haute efficacité sur des colonnes à base de nouveaux liquides ioniques composés de deux cations liés par une chaîne alkyle. Ces phases pourraient être particulièrement attractives pour la GC 2D dans laquelle les propriétés d'orthogonalité et de bonne stabilité thermique sont importantes.

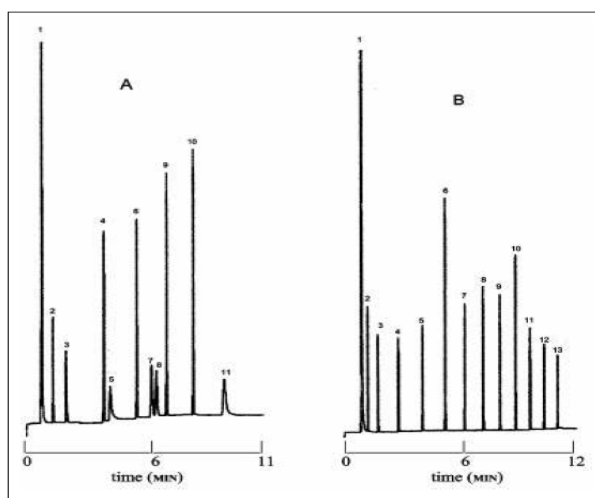


Fig. (1.2) :Double nature de la sélectivité d'une colonne 10-m [BMIM,Tf]
Condition : Température initiale 60°C pour 2 min, rampe de 15°C/min jusqu'à 180°C.

Les séparations chirales sont un axe de recherche très important dans le domaine des sciences séparatives. La très grande solubilité de nombreux sélecteurs chiraux tels que les cyclodextrines dans les liquides ioniques, a permis l'évaluation de nouvelles phases stationnaires chirales en GC à base de liquides ioniques [I.23].

Les liquides ioniques ont aussi été utilisés récemment, comme solvants pour une application utilisant la technique (espace de tête) GC. Notons enfin, l'utilisation de la GC pour la détermination de coefficients d'activité à dilution infinie dans les liquides ioniques.

I.1.3.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC)

Les précurseurs dans l'évaluation des liquides ioniques en chromatographie en phase liquide ont été l'équipe de Poole [I.24]. Ils ont étudié les propriétés des nitrates et des thiocyanates de différents tétraalkylammoniums. Les résultats ont montré que ces liquides ioniques ont des propriétés marquées d'accepteur de protons et une très faible capacité de donneur de protons.

Mais les liquides ioniques évalués n'ont pas montré un grand intérêt bien que les nitrates de tétraalkylammonium permettant des modifications de force éluante, les thiocyanates ont présenté des propriétés de corrosion du système chromatographique avec la détérioration des liaisons Si – O – Chaîne alkyle.

Le principal inconvénient de l'utilisation des liquides ioniques en LC est leur forte Viscosité. Il faut soit travailler à température très élevée, soit ajouter un co-solvant qui réduit la viscosité à un niveau acceptable pour la LC. Ces cinq dernières années, l'évaluation des liquides ioniques à base de cations imidazolium a été entreprise. Plusieurs liquides ioniques différant par la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium et la nature de l'anion, sur la séparation de quatre dérivés basiques de l'éphédrine [I.25] .

L'addition des liquides ioniques à la phase mobile, et donc le masquage des groupements silanol libres qui en résulte, ont eu pour effet de réduire l'élargissement des pics, d'améliorer la symétrie des pics, et d'augmenter la résolution. En 2004, Kaliszan et coll. ont réalisé une autre étude sur la suppression des effets dispersifs des groupements silanol libres en LC par l'addition de [BMIM, BF₄]. L'addition du liquide ionique à la phase mobile à des faibles concentrations (0,5 – 1,5% (v/v)) comme agent masquant des groupements silanol libres paraît être plus efficace que les modificateurs classiques (triéthylamine, diméthyl-octylamine et ammoniac). Dans la recherche de la compréhension de nouveaux phénomènes d'interaction, ont tenté d'interpréter les interactions entre des liquides ioniques, additifs de la phase mobile et des analytes de type amine et acide phtalique [I.26].

La nature des interactions est complexe et ne suit pas un comportement général. Un phénomène de paires d'ions a été supposé pour les composés aminés. Dans le domaine de la compréhension de ces systèmes d'interaction, Berthod et coll. ont montré l'importance d'étudier aussi bien les interactions des liquides ioniques avec la phase stationnaire que celles avec les solutés, et de bien différencier les effets du cation et de l'anion [I.27].

I.1.3.3 Electrophorèse capillaire (CE)

La recherche d'un éventuel potentiel des liquides ioniques dans le domaine de l'électrophorèse capillaire date de moins d'une dizaine d'années et n'a été étudié que par un petit nombre d'équipes dans le monde. Il existe actuellement une vingtaine d'articles sur ce sujet qui mettent en évidence de nouveaux systèmes d'interactions dans un large domaine d'applications. Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non volatilité, leur stabilité thermique, et surtout leur faculté à solubiliser des composés organiques et inorganiques, en ont fait des composés d'intérêt en électrophorèse capillaire. Cependant, leur forte viscosité et leur forte conductivité sont les inconvénients majeurs des liquides ioniques et impliquent que ces nouveaux milieux ne peuvent pas être utilisés purs, mais uniquement en tant que composant de l'électrolyte support.

La grande solubilité des liquides ioniques dans les solvants organiques et la capacité de certains à être solubles dans l'eau, ont permis une investigation de ces nouveaux milieux en électrophorèse capillaire en milieu aqueux (CE), mais aussi en milieu organique. Dans toutes les applications qui seront citées dans la suite de ce paragraphe, l'utilisation des liquides ioniques dans l'électrolyte support a provoqué une baisse, puis une inversion du flux électroosmotique [I.28]. Ce phénomène est dû à la modification dynamique de la paroi du capillaire, elle-même due aux interactions électrostatiques du cation des liquides ioniques et des groupements silanol de la paroi du capillaire. Yanes et coll. ont montré qu'à une certaine concentration en liquide ionique (90 mM pour le [BMIM, BF₄]), le flux se stabilise ce qui pourrait s'expliquer par une (saturation) complète de la paroi du capillaire [I.29].

I.1.3.4 Spectrométrie de masse

Le MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) est une technique puissante pour la détermination de composé de haute masse moléculaire. La propriété d'ionisation douce de cette technique permet d'obtenir des ions moléculaires intacts. Les propriétés des liquides ioniques tel que leur non-volatilité, leur bon pouvoir solvant et leur forte stabilité thermique ont

suscité leur intérêt comme nouvelles matrices pour la spectrométrie de masse MALDI. Le principal avantage des liquides ioniques, comparé aux matrices solides classiques, est leur capacité à dissoudre de façon homogène l'échantillon, permettant donc une très bonne reproductibilité des (tirs) sur la matrice .

Malheureusement, tous les liquides ioniques courants (type imidazolium, Cl⁻, PF₆⁻, BF₄⁻) n'ont pas permis d'obtenir de bons résultats dans ce domaine, leur caractère de base de Lewis (très faible donneur de proton) les rendant incapables de protoner le soluté .

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

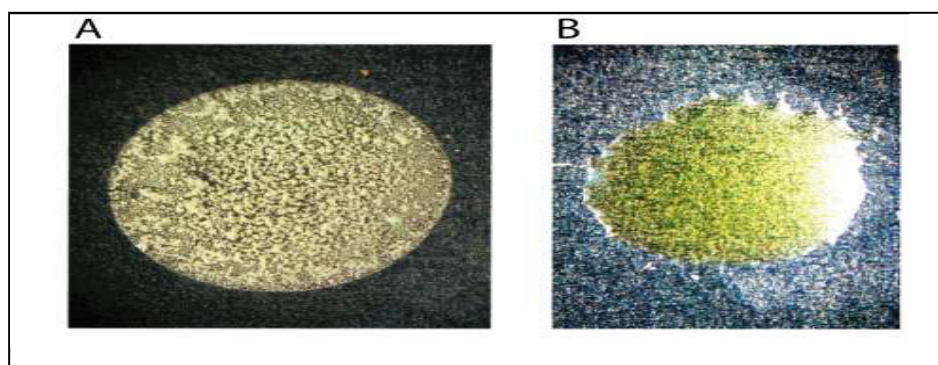


Fig. (1.3) :Photographie (A) d'une matrice solide CHCA(Alpha-Cyano-4 Hydroxy-Cinnamic-Acid) (contenant des cristaux (non homogène) et (B) d'une matrice ILM dans laquelle les analytes sont dissous de façon homogène.

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

I.1.3.5 Utilisation comme liquides technologiques

Les liquides ioniques peuvent être utilisés en chimie des polymères comme additifs permettant de disperser plus facilement le catalyseur de polymérisation ou comme additif dans les peintures afin d'améliorer les finitions tout en garantissant un meilleur séchage.

Les liquides ioniques sont également utilisés pour dissoudre des polymères naturels tels que la cellulose. Si les efficacités sont gigantesques et le taux de récupération avoisine le 100%, la cellulose ainsi régénérée ne peut plus vraiment être utilisée dans les domaines traditionnel de la papeterie car elle perd sa structure fibreuse .

Malgré tout cette application représente potentiellement une application au recyclage de quelques dizaines de milliards de tonnes de cellulose utilisés chaque année.

Enfin, Linde a développé récemment un système de piston liquide ou « compresseur ionique » permettant de comprimer des gaz de manière isotherme en utilisant les liquides ioniques comme « pistons liquides ». Cela est rendu possible par la très faible compressibilité des liquides

ioniques. Le système pilote mis en place peut produire jusqu'à 500 m³ de gaz comprimé à 250 bar par heure tout en diminuant le nombre de pièce mécaniques en mouvement et en tension par 60. En fin, les applications des liquides ioniques comme fluides technologique sont multiples.

Ils servent de lubrifiants, de matrice pour la spectrométrie de masse, de miroir liquide dans l'espace, d'agent de transport, dans les cellules photovoltaïques, de phase stationnaire en chromatographie, d'agent anti feu dans les polymères. Au final les liquides ioniques ne sont pas une solution miracle, mais en partant sans a priori peuvent conduire à des solutions technologiques originales et très compétitives.

I.2 LES SYSTEMES DE CONVERSION ET DE STOCKAGE DE L'ENERGIE SOLAIRE

L'énergie solaire est une source d'énergie propre et inépuisable. Actuellement les technologies de concentration solaire sont celles qui présentent le plus de possibilités pour une exploitation commerciale. Ces technologies se basent sur des collecteurs qui concentrent la radiation solaire et réchauffent à haute température un fluide caloporteur.

Ce fluide peut ensuite être utilisé pour la génération d'électricité, Les énergies renouvelables possèdent généralement une limitation due à leur caractère intermittent à leur difficulté de stockage. Si la limitation due au stockage est importante pour des énergies comme l'énergie éolienne ou photovoltaïque, elle l'est moins pour la concentration solaire, qui utilise généralement des systèmes de stockage de chaleur ou qui peut être hybridée avec d'autres sources énergétiques (gaz naturel, biomasse, etc.).

Nous décrirons dans un premier temps les différents types de capteurs solaires à concentration.

I.2.1 DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS À CONCENTRATION

Historique

L'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau et du cycle des saisons. Elle est donc à l'origine de richesses énergétiques telles que le charbon, le pétrole et le gaz. L'énergie solaire est

utilisée depuis de nombreux siècles, de façon plus ou moins indirecte pour, par exemple chauffer.

Depuis l'antiquité, les hommes tentent d'exploiter l'énergie solaire pour des usages exclusivement matériels, tels que le chauffage. C'est aussi à cette époque que jaillit l'idée d'une conversion de l'énergie solaire en énergie de pompage. On retrouve cette idée dans les travaux d'Euclide, d'Archimède mais aussi de Héron d'Alexandrie. Le développement de ces techniques va se dérouler du Moyen-Age jusqu'à la Renaissance avec l'ajout du verre dans la réalisation de certaines constructions ou bien encore l'étude des miroirs ardents ainsi que la construction des pompes solaires par Salomon de Caus.(1576-1626) [I.30] .

Il faut attendre le XX^{ème} siècle pour voir se développer aux États-Unis une série de travaux et de réalisations se rapportant à l'énergie solaire. Les laboratoires de Bell Telephone (États-Unis) vont en 1954 mettre au point la première cellule photovoltaïque de rendement acceptable (environ 6%), ce rendement sera par la suite augmenté grâce à la découverte que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des impuretés et atteindra, au début des années 1960, 15%.

Lors de la course vers l'espace, les photopiles ont fait des progrès intéressants. En effet les photopiles sont une solution idéale pour combler les besoins en électricité des satellites. En 1973, suite au choc pétrolier, l'énergie solaire subit un essor considérable, c'est à partir de cette période que se développe le recours aux capteurs solaires à concentration. Un capteur à concentration est un capteur solaire comportant un système optique (réflecteur lentilles, ...) destiné à concentrer sur l'absorbeur le rayonnement reçu (d'où le nom de capteur à concentration) [I.31].

Naturellement ces concentrateurs doivent suivre le mouvement du soleil. En utilisant des réflecteurs afin de concentrer les rayons du soleil sur l'absorbeur d'un capteur solaire, cela permet de diminuer grandement la taille de l'absorbeur, ce qui réduit les pertes de chaleur et

augmente son efficacité à hautes températures. Un autre avantage de ce système est que les réflecteurs sont sensiblement moins coûteux, par unité de surface, que les capteurs.

Il existe trois types de capteurs à concentration :

- ❖ Réflecteur cylindro-parabolique.
- ❖ Réflecteur parabolique.
- ❖ Centrale à tour.

Les aspects techniques

- la concentration du rayonnement sur l'entrée du récepteur.
- son absorption sur les parois du récepteur et la transformation de son énergie en chaleur.
- le transport et, éventuellement, le stockage de cette chaleur.
- sa délivrance à un cycle thermodynamique associé à un alternateur pour la production d'électricité.

I.2.1.1 LE REFLECTEUR PARABOLIQUE

Un capteur parabolique est un capteur à concentration utilisant un réflecteur en forme de parabole de révolution et qui concentre les rayons solaires dans un foyer ponctuel. Dans les concentrateurs paraboliques, on peut obtenir des températures élevées (jusqu'à 1500 °C).

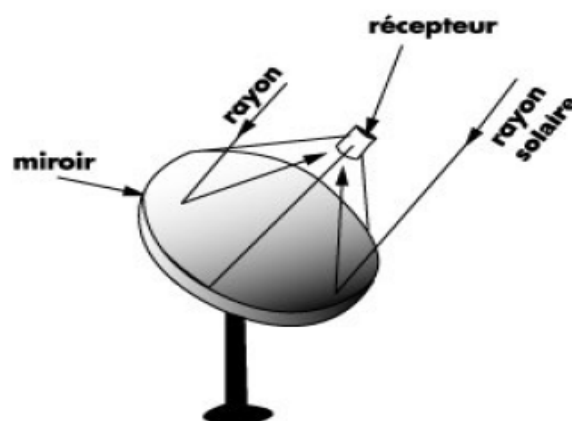


Fig. (1.4): Concentrateur parabolique

Les principes et la technologie

Cette filière est un peu la référence en ce sens qu'elle met en œuvre la meilleure surface réfléchissante possible : une parabole de révolution. Avec ce miroir, tout rayon incident parallèle à l'axe optique passe, après réflexion, par un même point. On appelle ce point le « foyer ». Pour fonctionner correctement, un tel miroir doit viser en permanence le soleil (dont l'image se forme alors au foyer). L'optique peut ici, théoriquement, délivrer des concentrations supérieures à 10000, ce qui est énorme. Dans la pratique, on réalise éventuellement des miroirs moins performants (en s'autorisant des marges d'erreur sur la qualité géométrique des surfaces mises en œuvre). Ils peuvent alors être économiques tout en délivrant des concentrations d'un excellent niveau. Plusieurs réalisations récentes de qualité délivrent ainsi des concentrations de l'ordre de 4000[I.32]. Il y a de tout dans les réalisations de ces vingt dernières années en matière de surface réfléchissante, de structure, ou de contrôle commande. Nous ne parlerons pas de ces deux derniers points qui seront traités au titre des héliostats des centrales à tour (la problématique est la même dans ce dernier cas).

Par contre, la réalisation de surfaces réfléchissantes paraboliques de révolution pose des problèmes particuliers auxquels il est possible d'apporter des réponses variées. Presque toutes sont aujourd'hui basées sur la mise en œuvre de verre argenté en face arrière comme surface réfléchissante [I.33]. C'est de loin celle qui présente le meilleur rapport qualité prix : excellent coefficient de réflexion, bonne tenue aux intempéries, prix modéré d'un produit industriel d'utilisation massive et ancienne.

La mise en œuvre de ce matériau en vue de réaliser une parabole de révolution peut être effectuée selon deux voies principales :

- Juxtaposition de nombreux trapèzes plans pour approcher au mieux la surface parabolique théorique.

- Utilisation de verre mince cintré en double courbure qui permet, théoriquement, d'obtenir une parabole parfaite.

Les recherches technologiques en la matière, encore foisonnantes aujourd'hui, en sont toutes restées au stade expérimental et il n'est pas facile de projeter le type de solution qui serait optimal en cas de développement industriel. On peut toutefois prédire l'abandon des solutions à facettes planes car la mise en œuvre de verre mince cintré en double courbure ne pose pas de problème particulier tant que les rayons de courbure dépassent les cinq mètres, ce qui est le cas général [I.34]. Elle ne devrait donc pas être plus chère que l'alternative en conditions industrielles tout en amenant à des performances meilleures. On peut ajouter qu'elle présenterait probablement une longévité plus importante dans la mesure où les miroirs élémentaires sont beaucoup plus grands que dans la solution alternative, diminuant d'autant la longueur des frontières entre miroirs qui sont le siège de toutes les fragilités (dégradation de la colle, dégradation de l'argenteure).

La réception du rayonnement

Nous nous limiterons ici à quelques exemples des solutions développées pour la filière à générateur Stirling. Dans ce cas, le récepteur est une chaudière à gaz (hydrogène ou hélium) fonctionnant entre 600°C et 800°C. Plusieurs réalisations mettent en œuvre de telles chaudières à ouverture étroite (autorisée par le haut niveau de concentration de l'optique) et à surface d'échange généreuse, condition indispensable au transfert des calories des parois de réception du rayonnement vers le gaz, même si le coefficient d'échange convectif de ce dernier est d'un niveau exceptionnellement élevé pour du gaz à cause de sa haute pression et de sa grande vitesse [I.35]. Les plus classiques, qui sont aussi les plus au point, sont des chaudières à tubes métalliques de tout petit diamètre (typiquement : 3mm). Mais des recherches portant sur l'utilisation de sodium sont en cours. Ils introduisent un fluide intermédiaire entre le soleil et le gaz du cycle mais autorisent une bien meilleure tolérance aux inégalités de température des

différentes parties du récepteur en cas de moteur multicylindres (ce qui est le cas général). Cette technique est aujourd'hui considérée comme celle de l'avenir.

Le stockage de la chaleur

Ces fonctions sont réduites au minimum ici puisque le fluide caloporteur se confond avec le fluide thermodynamique (sauf dans le cas d'emploi de sodium) et que la fonction de stockage n'est pas assurée.

I.2.1.2 LE REFLECTEUR CYLINDRO-PARABOLIQUE

Un capteur cylindro-parabolique est un capteur à concentration à foyer linéaire utilisant un réflecteur cylindrique de section parabolique. Dans un concentrateur cylindro-parabolique, le fluide caloporteur (eau, huile thermique ou gaz) peut être porté à environ 400 °C.

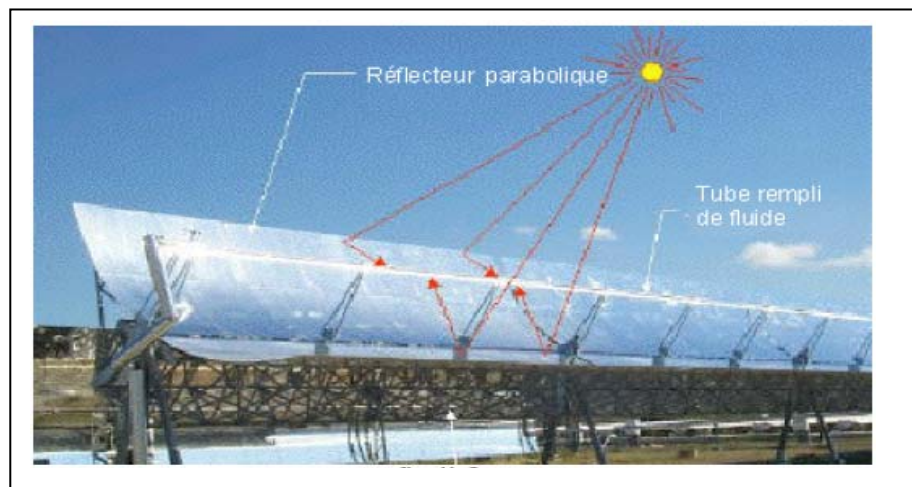


Fig. (1.5): Concentrateur cylindro-parabolique

Les principes et la technologie

On va donc mettre en œuvre ici des miroirs cylindro-paraboliques d'orientation est-ouest, ou nord-sud, ce qui suppose toujours une rotation unique, mais à plus grande vitesse et qui doit donc être automatisée. Les avantages recherchés portent surtout sur la simplification de la motorisation et de la commande du mouvement. En substance, le passage de deux axes à un seul.

Les inconvénients de la formule sont cependant importants. En premier lieu, le passage d'une focalisation ponctuelle telle que réalisée dans les deux réflecteurs précédents à une focalisation linéaire fait chuter la concentration aux environs de 80 [I.36]. En second lieu, la surface des miroirs est plus inclinée par rapport au vecteur soleil quand celui-ci est bas sur l'horizon. Le miroir cylindro-parabolique est ici constitué de panneaux en verre sans fer relativement épais, cintrés en forme à chaud, et argentés et vernis en face arrière. Ils sont largement autoportants, ce qui permet de les assembler sur une charpente relativement légère. Celle-ci est supportée par des pylônes en charpente métallique fondés au sol. Dans leur dernière version, la plus évoluée et la moins chère, ces miroirs sont assemblés par éléments de 99m de long et de 5,76m d'ouverture, présentant une surface frontale de réflexion de 545m² [I.37].

Ce « bloc » est mis en mouvement par des motorisations hydrauliques réparties sous le contrôle d'un capteur solaire unique. La performance technico-économique est ici surtout le fait du verrier allemand qui a réussi à produire à bas prix (on peut tout au moins le supposer) et en grandes quantités des panneaux de miroirs de très belle qualité (ils sont donnés pour un coefficient de réflexion de 94%).

La réception du rayonnement

Le récepteur est ici complètement différent des précédents à beaucoup de points de vue et d'abord parce qu'il est linéaire au lieu de surfacique. Ensuite parce que, disposé au foyer d'un système optique peu performant, on le fait travailler, comme nous l'avons déjà signalé, à température modérée (inférieure à 400°C), ce qui permet d'utiliser comme fluide caloporteur une huile de synthèse. Enfin parce que, pour la même raison, il est protégé de pertes thermiques par deux dispositions originales et efficaces :

- L'enfermement de l'absorbeur dans un tube de verre sans fer vidé de son air, ce qui supprime radicalement les pertes convectives et limite les pertes radiatives.

- Le revêtement du tube chaudière d'une couche de cermet (il s'agit d'un composite céramique/métal projeté par plasma) qui joue le rôle d'un absorbeur sélectif (96% d'absorptivité pour 20% d'émissivité à la température de travail) bien plus performant que la peinture utilisée dans les cas précédents ; cette disposition est rendue possible ici par la mise sous vide de l'environnement du tube chaudière (le cermet ne résisterait pas à la présence d'oxygène).

Cet ultime perfectionnement n'est présent que sur la dernière version des centrales Luz, celles qui sont équipées des capteurs LS3. On a là un système sophistiqué, à priori cher et fragile, qu'il est tout à l'honneur de la société Luz d'avoir développé à un point tel qu'on peut supposer qu'il est devenu solide et bon marché. Il a en effet été construit et mis en œuvre dans ses versions successives en très grandes quantités en Californie et donne apparemment satisfaction à ses exploitants depuis 15 ans.[I.38] .

La mise au point de l'enveloppe à vide est particulièrement remarquable en ce qu'elle suppose la mise en œuvre de quantités impressionnantes de joints d'étanchéité et de joints de dilatation (soufflets inox) qui tous assurent leurs fonctions dans un environnement météorologique non protégé.

Le stockage de la chaleur

Les différentes réalisations classées dans cette filière ont toutes, jusqu'à aujourd'hui, utilisé comme fluide caloporteur des huiles de synthèse ou des huiles minérales de différentes provenances et de différentes performances. Toutes ces huiles ont en commun les qualités suivantes :

- état liquide pour toutes les températures utiles.

- capacité calorifique convenable autorisant le stockage à chaleur sensible dans de bonnes conditions.
- viscosité suffisamment faible pour un pompage aisé sous climat chaud.

Par contre, elles présentent les défauts suivants :

- conductivité thermique faible entraînant des capacités modestes au transfert thermique depuis les parois chaudes.
- inflammabilité dangereuse comme l'incendie du stockage en huile de «Solar One » l'a illustré.
- viscosité parfois gênante pour le pompage en climat froid (climat d'altitude).
- température de travail limitée par la décomposition de l'huile.
- prix élevé.

Pour illustrer les performances des différents produits disponibles, le paramètre le plus intéressant est celui de la température chaude admise : 295°C pour le Santotherm utilisé pour le DCS d'Almería au début des années 80, 310°C pour l'ESSO 500 utilisé dans les premières centrales Luz (1983), 340°C pour le Gilotherm mis en œuvre sur les expériences « maquette » d'Odeillo en 1979 et « THEK » de Targassonne en 1983, 393°C pour l'huile Dowtherm A utilisée dans les dernières réalisations de Luz (1988).[I.39].

Ces remarques faites, il n'y a rien à ajouter à ce qui a déjà été dit, en particulier au sujet des stockages en sel fondu, stockage à chaleur sensible comme ceux qui ont été mis en œuvre ici, et donc soumis aux mêmes règles. Mais dans l'esprit des artisans de cette filière, l'avenir doit être recherché dans l'envoi de l'eau-vapeur directement dans le tube récepteur. On y gagnerait l'économie des échangeurs huile-eau ou huile-vapeur, mais surtout, on échapperait à la limitation des conditions de vapeur imposées par la mise en œuvre de l'huile. La difficulté de cette solution

réside dans le transport de l'eau vapeur sous forme diphasique qu'elle suppose, problème bien connu et dont la solution est difficile.

I.2.1.3 LA CENTRALE A TOUR

Un héliostat utilise un ensemble de pointeurs solaires à double axe qui dirige l'énergie du soleil vers un grand absorbeur situé dans une tour. A ce jour, la seule application du capteur héliostat est la production d'énergie dans un système dénommé «centrale à tour».

Une centrale à tour possède un ensemble de grands miroirs qui suit le mouvement du soleil. Les miroirs concentrent les rayons du soleil sur le récepteur en haut de la grande tour. Un ordinateur garde les miroirs alignés afin que les rayons du soleil, qui sont réfléchis, visent toujours le récepteur, où la température peut dépasser 1000 °C. De la vapeur à haute pression est générée afin de produire de l'électricité.



Fig. (1.6): Système de la centrale à tour.

Les principes et la technologie

Ici, on ambitionne d'emblée de déployer des surfaces de miroir très importantes. On renonce donc à utiliser une vraie parabole (qui devrait être mobile ce qui est inimaginable en grande

taille), à foyer fixe, d'une taille pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers de mètres carrés, et constituée de centaines ou de milliers de miroirs plans orientables. On appelle ces miroirs « héliostats » (en grec : qui fixe le soleil).

Leur ensemble constitue le « champ d'héliostats ». La surface réfléchissante de ces « miroirs héliostats » étant inévitablement déployée au sol, son « foyer » se trouve en altitude. Pour y disposer le récepteur, on est amené à construire une tour de grande hauteur qui donne son nom à ce système.

On va donc mettre en œuvre ici des héliostats qui sont des miroirs plans animés d'un mouvement continu obtenu à partir d'une double rotation. La première question qui se pose lors de leur conception est celle de leur taille. Sur le plan optique, on peut démontrer que les performances d'une pseudo-parabole s'améliorent avec la finesse de son découpage en miroirs élémentaires. On a donc de ce point de vue intérêt à construire des héliostats de petite taille. Du point de vue structurel, les petits héliostats sont également avantageux dans la mesure où les efforts qu'ils supportent (et qui sont essentiellement ceux dus au vent) sont proportionnels au cube des dimensions linéaires de l'appareil : cela signifie qu'ils augmentent proportionnellement plus vite que la surface développée, et donc que la rigidité de la structure (pour une tolérance donnée sur sa déformation relative) doit augmenter avec la taille. [I.40]

Autrement dit, les petits héliostats peuvent être construits plus « souples » que les grands et mettre en œuvre moins de matériau au mètre carré. De ce point de vue, ils devraient être plus économiques. Comme souvent, ce point de vue ne peut guère s'exprimer dans la pratique car il est contrarié par deux séries de contraintes : le coût relatif (rapporté au mètre carré de miroir) de l'héliostat est au contraire bien plus favorable aux grandes tailles en ce qui concerne leur fondation et plus encore leur motorisation et leur commande. Dans la pratique, depuis vingt cinq ans, c'est la recherche des grandes tailles d'héliostat qui a primé (on propose en général des

tailles supérieures à 50m²), justifiée surtout par le fait qu'on n'a pas trouvé le moyen de mettre en œuvre des motorisations et des commandes bon marché. Des innovations sur ce plan pourraient amener à un renversement de tendance et à la conception de petits héliostats (c'est à dire de moins de 10m²) à manœuvre rapide et à commande simplifiée (c'est à dire sans les gestions de trajectoire qu'il est indispensable de prévoir pour gérer les transitoires des grands héliostats lents à la manœuvre).

On choisit ensuite le type de miroir à utiliser. Le choix est à peu près le même que dans le cas précédent. On veillera à ce que le coefficient de réflexion soit le plus élevé possible en choisissant d'utiliser du verre mince en face avant du miroir (quitte à rigidifier ce dernier en le contre-collant sur un verre arrière, constituant ainsi un miroir sandwich). On pourra aussi améliorer le coefficient de réflexion en utilisant, toujours en face avant, un verre sans fer, plus coûteux, mais plus transparent. C'est qu'en effet le paramètre principal du coefficient de réflexion du miroir est ici la transparence du verre. Il peut le faire varier de 80% (verre ordinaire de 6mm d'épaisseur) à près de 95% (verre sans fer de 1mm d'épaisseur) [I.41].

On peut encore noter l'expérience unique faite à Thémis d'un héliostat réalisé en béton moulé. Cette technique très performante (rigidité exceptionnelle de l'héliostat et absence de jeu des articulations « posées » de l'appareil constitué de pièces lourdes posées les unes sur les autres) pourrait aussi se révéler particulièrement économique pour des niveaux de production industriels. Elle garde toute sa pertinence tant qu'existent de grands industriels capables de la maîtriser même si l'expérience n'a pas été reprise ailleurs. Il reste maintenant à motoriser et à piloter les axes. En dépit de l'utilisation de vérins hydrauliques dans la première réalisation d'héliostats modernes (four solaire d'Odeillo, 1968) cette technique n'a pratiquement plus été utilisée par la suite. Les héliostats de toutes les centrales à tour ont en effet été équipés de

mouvements électriques à réducteurs et à moteurs à courant continu ou pas à pas. C'est une solution sûre et performante, mais coûteuse.

Le pilotage de ces axes est aujourd'hui systématiquement effectué en « boucle ouverte » par coordonnées calculées. On entend par là que l'automate de pilotage calcule la position que doit avoir l'axe de l'héliostat sur la seule base de l'heure qui lui est donnée par son horloge interne et qu'il ne contrôle pas le résultat obtenu en vérifiant la direction du rayon réfléchi (d'où l'expression « boucle ouverte »). S'il commande des moteurs à courant continu, il se contente de vérifier l'exécution de ses ordres par l'intermédiaire d'un codeur de position angulaire de l'axe. S'il dialogue avec des moteurs pas à pas, le comptage de ses ordres suffit pour effectuer ce contrôle. L'axe est alors dépourvu de codeur de position. Il reste à évoquer les problèmes, généraux et mal résolus, de la salissure des miroirs et de leur résistance aux agressions météorologiques en général (et des vents de sable en particulier).

Ils ne se sont pas posés avec beaucoup d'acuité lors de la période expérimentale qui vient de s'écouler. Mais ils prendraient une réelle importance si des champs de miroirs de tous types devaient être installés sous tous les climats favorables, incluant en particulier les zones arides soumises à des vents de sables violents sinon fréquents. Pour les héliostats plans, il existe une solution radicale à ces problèmes : elle consiste à concevoir des miroirs pliants comme un livre et dont la surface réfléchissante peut être mise à l'abri de toute agression si nécessaire (pluie ou vent poussiéreux). Une telle solution, à coup sûr efficace, poserait cependant de difficiles problèmes de complexité et donc de coût. Son existence constitue néanmoins un avantage important pour les miroirs plans, les seuls à pouvoir être perfectionnés de la sorte, et donc, pour la filière « centrale à tour ». Elle n'a jamais encore été expérimentée [I.42].

La réception du rayonnement

Dans ce réflecteur, au moins quatre fluides caloporteurs sont susceptibles d'être utilisés : l'eau-vapeur, les sels fondus, les métaux liquides et l'air. Les récepteurs à utiliser sont différents dans ces quatre cas et nous les passons en revue.

a - Le récepteur à eau-vapeur

Dans ce cas, on utilise un récepteur à tubes qui est alimenté en eau à haute pression. Cela pose déjà un problème de sollicitation mécanique des tubes bien connu dans le cas des chaudières à vapeur classiques : leur entretien est coûteux car l'éclatement, et donc le changement d'un tube de chaudière, est ici un événement courant. De plus, les possibilités d'extraction des calories sont très différentes dans les parties des panneaux qui sont « en eau » et dans celles qui sont « en vapeur ». La conduite d'un tel récepteur est donc délicate car elle implique que la cartographie des flux solaires soit contrôlée en permanence, une mauvaise répartition de ceux-ci entraînant une surchauffe et une fusion du tube. Dans la pratique elle impose une conduite sophistiquée des héliostats impliquant le calcul et la mise en œuvre de dépointages fins en permanence. Voilà deux des raisons de l'abandon aujourd'hui avéré du recours à l'eau-vapeur.[I.43].

Notons aussi la nécessité de disposer de tubes le plus « noir » possible pour assurer le niveau d'absorptivité le plus élevé. Dans tous les cas, on met en œuvre une peinture noire « haute température » qui n'est en rien sélective et se dégrade assez facilement : le problème de ce revêtement absorbant n'est donc que partiellement résolu aujourd'hui.

b - Le récepteur à sel fondu

- le sel est toujours liquide et sans pression, ce qui sollicite peu la résistance mécanique des tubes (ils peuvent donc être fins),
- il doit parcourir son circuit à grande vitesse pour que soient favorisés les échanges thermiques avec la paroi, ce qui provoque de fortes pertes de charge.

- les tubes sont soumis à une corrosion qui peut devenir galopante si leur température n'est pas maintenue au dessous d'une valeur critique.
- ils doivent être réchauffés à une température suffisante avant leur remplissage par le sel toujours figeable (au-dessus de 140°C, et de 220°C).

Le récepteur à sel fondu est un appareil robuste car, étant parcouru sur toute sa surface par un liquide à grande vitesse, il est assez tolérant aux variations naturelles de la cartographie des flux. La rupture d'un de ses tubes peut être considérée comme un événement tout à fait exceptionnel, d'où un entretien à priori peu coûteux. De plus, le contrôle de cette cartographie peut être abandonné, surtout dans le cas d'une chaudière en cavité à la surface de réception généreuse (cas de Thémis). Il est donc facile à conduire. Il doit être réchauffé avant remplissage.

Par contre, son fonctionnement entraîne des pertes de charge sévères qui nécessitent la mise en œuvre de pompes de circulation puissantes. Celles-ci entraînent une consommation électrique interne importante qui pénalise le rendement de conversion de la centrale.

A cet égard, il serait bien préférable d'absorber le rayonnement solaire dans la masse même du fluide en circulation plutôt que sur une paroi métallique intermédiaire : il serait alors inutile de provoquer ces coûteuses pertes de charge. Un prototype de récepteur à sel de ce type a été essayé par les « Sandia Laboratories » sur leur site d'Albuquerque [I.44]. Il s'agissait d'un récepteur dans lequel on créait une lame de sel épaisse quasi verticale par écoulement en cataracte sur une tôle légèrement inclinée par rapport à la verticale. Cette tentative n'a pas eu de suite sans doute du fait de la dégradation chimique du sel provoqué par son contact cyclique avec de l'air neuf lors de sa traversée du récepteur.

c - Le récepteur a métal fondu

L'intérêt d'utiliser un métal fondu comme fluide caloporteur vient de ce qu'il est très bon conducteur de la chaleur et qu'en conséquence il présente des coefficients d'échange thermique avec la paroi particulièrement favorables. De ce fait, un récepteur à métal liquide (typiquement : le sodium) peut présenter au flux une surface bien moindre que celle nécessaire à un récepteur à sel. Il pourra par exemple s'inscrire directement dans le plan focal sans avoir besoin de se développer en cavité pour augmenter ses surfaces d'échange. Une des conséquences de ce fait est que, à puissance thermique égale, un récepteur à sodium présentera bien moins de pertes de charge qu'un récepteur à sel. La théorie indique également qu'il devrait être plus économique à construire. Malheureusement la pratique d'un métal aussi facilement inflammable impose de tels dispositifs de sécurité que les conclusions de la théorie s'avèrent tout à fait exagérées. Si on y ajoute le fait que le développement en cavité de la chaudière, qui renchérit le coût de l'appareil, peut néanmoins présenter un avantage du point de vue de son absorptivité et que le sodium est un calo-stockeur très médiocre en comparaison du sel fondu, on peut conclure que cette solution aux atouts brillants n'est guère prometteuse.

C'est à peu près l'opinion générale aujourd'hui après qu'une centrale de ce type ait été étudiée et construite à Almeria (centrale CRS de l'AIE), et qu'elle ait été partiellement détruite par un incendie de sodium. Au-delà de toutes ces différences, la conception d'une telle chaudière répond au même critère que dans le cas précédent et met en œuvre à peu près les mêmes solutions.

d - Le récepteur a air

Aucune centrale à tour n'a été construite autour de ce choix. Mais de nombreuses propositions de chaudière à air haute température ont été faites dans l'ambition de rendre possible la mise en œuvre d'un cycle combiné et de pouvoir profiter de ses hauts rendements.

Le stockage de la chaleur

Là encore il nous faudra distinguer les cas des différents fluides caloporteurs utilisés.

a - Cas de l'eau-vapeur

On est encore dans le cas où le fluide caloporteur et le fluide thermodynamique se confondent et il n'y a donc pas de commentaire particulier à faire à propos du transport de la chaleur. Mais, contrairement à ce qu'il vient d'être dit pour la filière parabolique, on ne peut ignorer ici la fonction de stockage qui doit être assurée avec un minimum d'autonomie pour permettre un fonctionnement correct de la turbine à vapeur (elle ne supporterait pas un régime de fonctionnement trop haché). C'est là l'autre gros problème de la filière car le stockage de la vapeur vive est particulièrement malaisé. Son contenu énergétique volumique est dramatiquement faible, ce qui oblige à mettre en œuvre des réservoirs à pression de grande taille. On conçoit qu'on atteigne vite les limites raisonnables de capacité de ce stockage.

On utilisera donc cette technique pour réaliser des stockages dits « nébulaires » qui sont dimensionnés au plus juste : ils assurent uniquement les conditions de régularité à très court terme de la production de vapeur qui assurent un fonctionnement correct de la turbine.

Si l'on veut aller plus loin en autonomie, on est tenu de concevoir une boucle de stockage séparée réalisée avec un fluide plus approprié qui échangera ses calories soit avec la vapeur pour en épuiser le contenu énergétique, soit au contraire avec l'eau pour la vaporiser en cas d'absence de soleil. Un tel concept a été utilisé à Solar One. La boucle de stockage y a été réalisée avec une huile de synthèse comme fluide caloporteur et un lit de cailloux pour le stockage proprement dit. Cette installation, qui dégradait le rendement thermodynamique du cycle en cas de déstockage (à cause de la température relativement basse à laquelle était assuré le stockage, 304°C, au lieu de 515°C pour la vapeur produite en chaudière), a fonctionné pendant le temps d'expérimentation de Solar one.[45]. Mais celle-ci s'est précisément arrêtée le jour où le bac de stockage a pris feu, détruisant évidemment toute la boucle. Cet événement a sans doute signé l'arrêt de mort de cette

formule au niveau international car depuis cette date (1988), on n'a plus entendu parler de projet de centrale à tour à eau-vapeur [I.46] .

b - Cas du sel fondu

Cette filière résout particulièrement bien le problème du stockage de l'énergie. Le sel fondu présente en effet une bonne capacité calorifique volumique ($2,4 \text{ joule/}^\circ\text{C cm}^3$ pour le Hitec de Thémis, à comparer aux $4,18$ de l'eau) et ne présente pas de difficulté particulière de manipulation si l'on excepte la nécessaire mise en œuvre d'un réchauffage par traçage électrique lors du remplissage des tuyauteries. Il assure aussi le transport de la chaleur récoltée dans de bonnes conditions bien que sa haute densité puisse apparaître comme un inconvénient (elle rend en effet coûteux en énergie le transport du sel froid en haut de tour).

Il faut cependant noter les différences qui séparent le sel à trois composants utilisé à Thémis (« Hitec ») du sel à deux composants de Solar Two (« Draw-salt ») : le Hitec fond à 140°C mais ne peut guère être chauffé à plus de 500°C tandis que le Draw-salt fond à 220°C et peut être utilisé jusqu'à 570°C [I.47].

Deux formules de stockage sont envisageables : celle qui met en œuvre un seul bac vertical de grand allongement (c'est le stockage dit « à stratification » où le sel chaud flotte sur le sel froid), et celle qui utilise deux bacs ayant chacun la pleine capacité de rétention du sel en circulation. Dans ce cas, l'un des bacs contient le sel « froid » (aux alentours tout de même de 200°C à Thémis, de 290°C à Solar Two) et l'autre le sel chaud. La première formule est en tout point préférable (capacité géométrique et surface de pertes divisées pratiquement par deux). Elle présente pour certains l'inconvénient de permettre le mélange thermique des couches chaude et froide : à leur interface, il se crée une couche « tiède » dont l'épaisseur augmente avec le temps. Cet inconvénient est toutefois plus apparent que réel car il n'entraîne pas en lui-même de perte

thermique mais seulement une légère baisse de capacité de stockage par rapport à sa capacité géométrique.

Elle n'a pourtant été choisie ni à Thémis ni à Solar Two, essentiellement en raison de la difficulté de construire un bac vertical de grande hauteur pour contenir un liquide dense (la densité du Hitec utilisé à Thémis atteint presque 2). On peut probablement y ajouter la raison plus conjoncturelle que l'analyse de la situation énergétique de la machine est plus facile dans le cas d'un stockage en deux bacs et que, pour une centrale expérimentale, cela constitue un avantage.[I.48].

c - Cas du sodium

On a dit plus haut que le sodium, excellent caloporteur, était un mauvais calostockeur. On peut en effet évaluer sa capacité calorifique dans les conditions de température adéquates aux environs de $1,2 \text{ J/}^\circ\text{C cm}^3$, soit à la moitié de celle du sel fondu. A cette importante différence près, un stockage de sodium sera conçu selon les mêmes principes qu'un stockage de sel fondu.

d - Cas de l'air

L'air ne constitue pas un caloporteur très efficace dans la mesure où sa capacité calorifique volumique est très faible. On calcule par exemple que le débit volume d'air chaud ($185\text{-}800^\circ\text{C}$) nécessaire pour transporter l'énergie thermique récoltée par un récepteur est environ 2000 fois plus grand que celui du sel fondu à $250\text{-}500^\circ\text{C}$ qui assurerait la même fonction. On calcule également, dans le cas étudié, que les tuyauteries à sel de 32 cm de diamètre devraient être remplacées, pour véhiculer l'air, par des conduites de 4,60m de diamètre . C'est là une très réelle faiblesse des filières à air qui entraîne coût et déperditions. Mais il en est une autre, plus subtile, qui affecte le circuit d'air non dans sa partie chaude, mais dans sa partie froide. On a vu plus haut qu'une grande chaudière volumétrique ne pouvait guère être fermée et qu'on était donc contraint de l'alimenter en air extérieur. Par ailleurs, dans la filière Phoebus comme dans toute autre filière

à air, les calories dont se charge le caloporteur lors de son passage dans le récepteur ne peuvent pas être épuisées par les besoins du cycle thermodynamique : il doit être renvoyé vers la chaudière à une température encore notable (par exemple : 185°C et il contient encore à cette température 22% de l'enthalpie acquise en chaudière). Si cette chaudière est ouverte, et c'est la seule alternative envisagée aujourd'hui, il sera impossible de recycler complètement cet air tiède (bien que dans les projets en cause on s'efforce de le « cracher » dans l'ouverture de la chaudière), et on aura à subir là une nouvelle perte qu'on peut chiffrer au minimum à 4% de l'énergie rayonnée par le champ d'héliostats. En conséquence de ces deux remarques, il faut considérer que le transport des calories constitue le point faible des centrales à air. Par contre, même si l'air à haute température ne se stocke pas facilement, il est facile et bon marché de le débarrasser de ses calories et de les stocker sur un lit de billes de céramiques ou même de cailloux. On tient là un solide avantage pour la même filière.[I.49] .

1.3 CONCLUSION

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

Depuis plus d'une décennie, l'engouement pour les liquides ioniques ne cesse d'augmenter.

Ceci est dû à leurs propriétés physico-chimiques qui, au cours des années, leur ont permis de trouver des applications en tant qu'électrolytes en électrochimie mais surtout en tant que solvant et/ou catalyseur en chimie de synthèse. Dans ce domaine, outre le fait que les liquides ioniques permettent d'améliorer les systèmes solaires comme fluide caloporteur et remplacé l'eau et les huiles thermiques même les sels fondus , ils permettent surtout de développer une chimie plus respectueuse de l'environnement. Grâce à leur non-volatilité et à leur capacité thermique, et leur stabilité thermique, ils sont une alternative très intéressante aux solvants organiques volatils qui ont de nombreux effets néfastes sur l'environnement et sur l'être humain.

BIBLIOGRAPHIE

- [I.1] Stuart A. Rice . John Wiley « Advances in chemical physics » Department of Chemistry and The James Franck Institute The University of Chicago Chicago, Illinois .2005.
- [I.2] Mihkel Koel « Ionic Liquids in Chemical Analysis » Analytical Chemistry. 2009 by Taylor & Francis Group, LLC .
- [I.3] Peter Wasserscheid and Tom Weltonb “ Ionic Liquids in Synthesis” 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim .
- [I.4] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, Electrodeposition from ionic liquids, Wiley-VCH, 2008.
- [I.5] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, Green chemistry and catalysis, Wiley-VCH, 2007.
- [I.6] R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov, Green industrial applications of ionic liquids, Springer, 2003.
- [I.7] P. Joan Brennecke.P. Kenneth Seddon.P. Kenneth Marsh.Dr. Joe Magee “Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering ». IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics,Rostock, Germany, 27 July to 2 August 2002.
- [I.8] P.J. Dyson, Metal catalysed reactions in ionic liquids, Kluwer Academic Pub, 2005.
- [I.9] S. Ding, M. Radosz, Y. Shen, Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromolecules*. 38 (2005) 5921–5928.
- [I.10] T. Gutel, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [I.11] D. Rooney, J. Jacquemin, R. Gardas, Thermophysical properties of liquids, in: *Ionic Liquids*, Springer, 2010: p. 185–212.
- [I.12] M.G. Bogdanov, W. Kantlehner, Simple prediction of some physical properties of ionic liquids: The residual volume approach, *Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences*. 64 (2009) 215.
- [I.13] Zang, S., Fang, D.-W., Li, J., Zhang, Y.-Y., Yue, S., 2009. The estimation of physico chemical properties of ionic liquid *N*-propylpyridine rheniumate. *Fluid Phase Equilibria* 283, 93–96.
- [I.14] Ohno, H., 2005. Electrochemical aspects of ionic liquids. Wiley Online Library.
- [I.15] H.N.V.Temperley . D.H.Trevena « Les liquides et leur propriétés traité moléculaire et macroscopique avec applications ».traduction J.CI.LENGRAND .technique et Documentation,Rue Lavoisier-75008 Paris-1980.

- [I.16] Dr. Corinne LAGROST « Réactivité électrochimique dans les liquides ioniques » Séminaires & Conférences Chimie École Doctorale 459. Université Montpellier II. Jeudi 03 Juillet 2008 .
- [I.17] Kirchner, B., 2009. Ionic liquids. Springer.
- [I.18] Julie Harmand « Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques ». Thèse de doctorat . Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'Environnement. Mai 2008.
- [I.19] Francois, Y., 2006. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. Chimie ParisTech.
- [I.20] Pham, P.D., 2009. Synthèses et utilisations de réactifs à base d'étain supportés sur liquide ionique.
- [I.21] Emilie JOBIN. « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non ». Thèse de doctorat .Université de Strasbourg Ecole doctorale de physique et chimie-physique . octobre 2009.
- [I.22] H. Benaissa, B. Benguella, Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous solutions by chitin: experimental studies and modeling, Environmental Pollution. 130 (2004) 157–163
- [I.23] Joan F. Brennecke, Robin D. Rogers, Kenneth R. Seddon” Ionic Liquids IV” Sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, Inc. ACS Symposium Series; merican Chemical Society: Washington, DC, 2007.
- [I.24] Hebrard, F., 2006. Mode de fonctionnement du cobalt dans l'hydroformylation des alcènes catalysée par le système $\{[Co_2(CO)_8]/Pyridine/Liquide\ Ionique\}$.
- [I.25] Ayala, A.E., Simoni, L.D., Lin, Y., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A., 2006. Process design using ionic liquids: Physical property modeling. Computer Aided Chemical Engineering 21, 463–468.
- [I.26] Johnson, K.E., 2007. What's an ionic liquid? Interface-Electrochemical Society 16, 38 41.
- [I.27] Simoes, A.M., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., 2005. Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings. Electrochemical and solid-state letters 8, B60–B63.
- [I.28] Essiembre, S., 2005. Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique.

- [I.29] H.T.clarke .B.Haynes « Chimie organique analyse qualitative et quantitative ».librairie vuibert,Paris,1978.
- [I.30] Wu, B., Reddy, R., Rogers, R., 2001. Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems. *Solar Engineering* 445–452.
- [I.31] B. Bonduelle, B. Rivoire. « Centrale expérimentale Thémis. Résultats et projections » 1987.
- [I.32]F. Pharabod, C. Philibert . « Les centrales solaires LUZ ». Comité d’action pour le solaire, 1991.
- [I.33] Meinecke, W., Bohn, M., Becker, M., Gupta, B.P., 1995. *Solar energy concentrating systems: applications and technologies*. CF Müller.
- [I.34] Quoilin Sylvain. « Les Centrales Solaires à Concentration ». Université de Liège Faculté des sciences appliquées . Mai 2007.
- [I.35] Ricaud, A., Grätzel, M., 1997. *Photopiles solaires(de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés)*. Cahiers de chimie.
- [I.36] El Fadar, A., Mimet, A., Azzabakh, A., Garcia, M.P., Castaing, J., 2007. Etude numérique du transfert de chaleur et de masse dans un réacteur d’une machine frigorifique à adsorption d’ammoniac sur charbon actif, chauffé à l’aide d’un caloduc, couplé avec un cylindro-parabolique. 13 èmes Journées Internationales de Thermique.
- [I.37]Wassila CHEKIROU, Nehmen BOUKHEIT, Tahar KERBACHE « analyse thermique pour l’absorbeur d’un concentrateur solaire cylindro- parabolique » Département de physique, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine. Le 15 au 17 Novembre 2005.
- [I.38] Benderradji, A., Moussa, H.B., Ameghchouche, M., n.d. Simulation et Prédiction des Pertes Thermiques pour l’Absorbeur d’un Concentrateur Cylindro-Parabolique. *Revue des Energies Renouvelables* 67–72.
- [I.39] Gama, A., Haddadi, M., Malek, A., 2008. Etude et réalisation d’un concentrateur cylindro parabolique avec poursuite solaire aveugle. *Revue des énergies renouvelables* 11, 437–451.
- [I.40] Fath, H.E., 1995. Thermal performance of a simple design solar air heater with built-in thermal energy storage system. *Renewable energy* 6, 1033–1039.
- [I.41] Johan Nilssona, Ralf Leutzb, Bjo` rn Karlsson” Micro-structured reflector surfaces for a stationary asymmetric parabolic solar concentrator » aDivision of Energy and Building Design, Department of Architecture and Built Environment, Lund University, Sweden.2006.

- [I.42] Chen, C.-F., Lin, C.-H., Jan, H.-T., 2010. A solar concentrator with two reflection mirrors designed by using a ray tracing method. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 121, 1042–1051.
- [I.43] Fanny d'Orlyé « Caractérisation physicochimique par électrophorèse capillaire de nanoparticules magnétiques, anioniques et cationiques : distribution de taille, densité de charge et coefficient de diffusion collectif ». Thèse de Doctorat . Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre. novembre 2008.
- [I.44] Riederer, P., 2002. Thermal room modelling adapted to the test of HVAC control systems. University of Oxford, United Kingdom.
- [I.45] Kalogirou, S.A., 2004. Solar thermal collectors and applications. *Progress in energy and combustion science* 30, 231–295.
- [I.46] Palavras, I., Bakos, G.C., 2006. Development of a low-cost dish solar concentrator and its application in zeolite desorption. *Renewable energy* 31, 2422–2431.
- [I.47] Ninic, N., 2006. Available energy of the air in solar chimneys and the possibility of its ground-level concentration. *Solar Energy* 80, 804–811.
- [I.48] Otanicar, T.P., Phelan, P.E., Golden, J.S., 2009. Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems. *Solar Energy* 83, 969–977.
- [I.49] Thür, A., Furbo, S., Shah, L.J., 2006. Energy savings for solar heating systems. *Solar Energy* 80, 1463–1474.

CHAPITRE II

PROPRIETES PYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES

II.1 INTRODUCTION

L'appellation liquide ionique s'applique à des composés formés exclusivement d'ions, généralement un cation organique associé à un anion organique ou inorganique, et qui sont liquides à des températures inférieures à 100°C.

Contrairement à des sels usuels possédant une structure organisée (cristalline) et donc un point de fusion élevé, comme NaCl ($T_f = 806^\circ\text{C}$), les liquides ioniques s'apparentent à ce que l'on a appelé des sels fondus. La physico-chimie de ces composés est modulable en fonction du cation et de l'anion, qui peuvent être choisis parmi un grand nombre d'ions, dont le nombre s'accroît régulièrement.

L'emploi des liquides ioniques, en remplacement des solvants organiques usuels, est motivé par cette modularité dans leurs propriétés physico-chimiques, et les plus attractifs pour cet usage sont ceux qui se présentent sous forme liquide à température ambiante (RTILs).

Ils se caractérisent, d'une part, par une tension de vapeur très faible, ce qui réduit grandement les risques lors du stockage et de la manutention et facilite l'extraction des produits de réaction par distillation.

D'autre part, ils présentent une importante stabilité thermique, jusqu'à 400°C, et un point de fusion relativement bas, inférieur à -80°C dans certains cas. Ils sont de ce fait utilisables sur une large gamme de température. Par ailleurs, le choix de leurs constituants permet une grande flexibilité en termes de miscibilité et peut amener à un caractère très hydrophile comme totalement hydrophobe.

II.2 STRUCTURE DES LIQUIDES IONIQUES

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment

substitués (Figure 2.1) .Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N,N'-dialkylimidazolium.

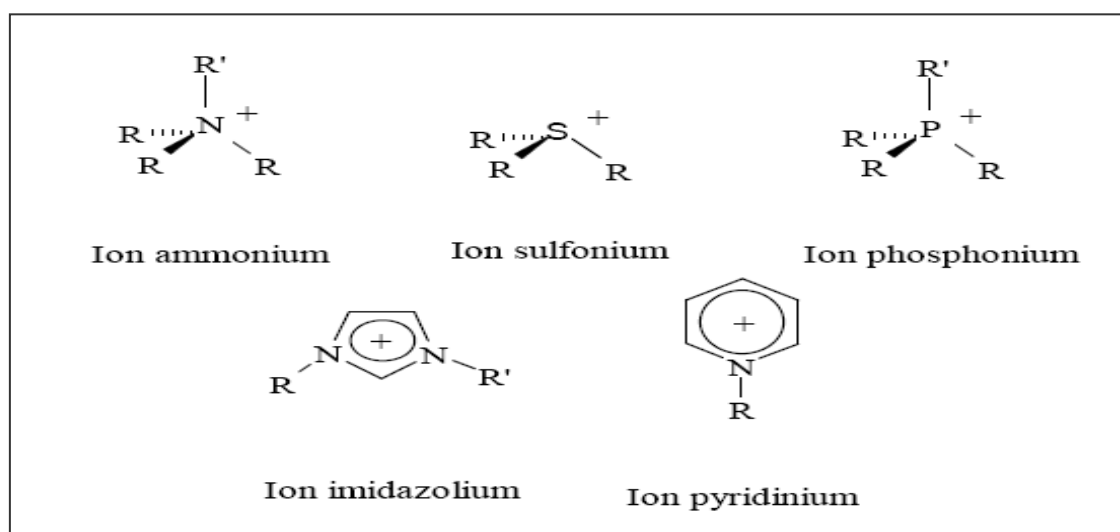


Fig. (2.1) : Exemple de classes de cations des liquides ioniques.

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

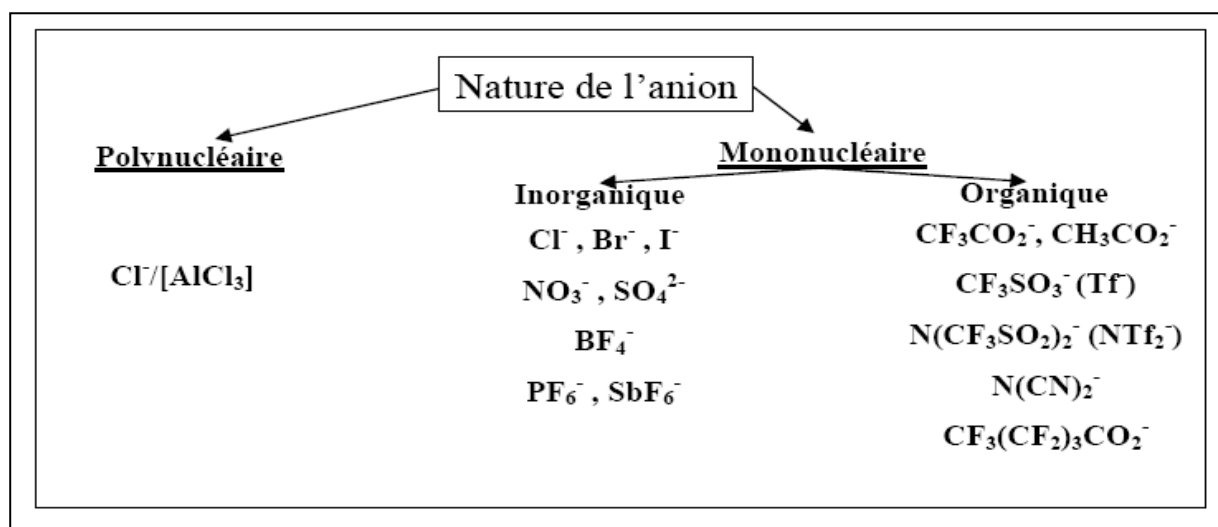


Fig. (2.2) : Quelques exemples d'anions.

II.3 IMPURETES DES LIQUIDES IONIQUES

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

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

Les impuretés volatiles dans les liquides ioniques peuvent avoir plusieurs origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction durant la synthèse, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique.

Théoriquement, ces impuretés peuvent être facilement éliminées du liquide ionique, non volatil, par évaporation, mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire pour l'élimination de toutes les substances volatiles d'un liquide ionique (à une température et une pression données) sont : la quantité de ces substances volatiles, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique, la viscosité du liquide ionique, et la surface libre du liquide ionique. Ces impuretés affectent drastiquement les performances des liquides ioniques. Lorsque ces derniers sont utilisés en tant qu'électrolyte pour les batteries, de larges quantités d'impuretés affectent le nombre de transport des espèces incluses dans le système.

Des études préalables suggèrent que différents substituant alkyle des cations imidazolium, y compris les isomères, engendrent diverses propriétés des liquides ioniques [II.2].

De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée par la plupart des groupes académiques, mais elle a une limite de détection d'environ 1 % en mole.

La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont été aussi utilisées. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

II.3.2 Les cations alcalins

Les liquides ioniques peuvent être contaminés par d'autres impuretés issues de la métathèse d'anions, notamment par les sels alcalins qui présentent une solubilité significative dans le liquide ionique formé. Bien que la présence des cations alcalins puisse ne pas altérer le rendement de certaines réactions catalytiques, elle est d'une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du produit. Dans cette optique, il est important de noter que la détection de ces cations dans les liquides ioniques n'est pas aisée en utilisant des techniques traditionnelles telles que la spectroscopie RMN [II.3].

L'analyse de ces cations nécessite des techniques plus spécialisées telles que la chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire.

II.3.3 L'eau et les ions halogénures

L'eau et les ions halogénures altèrent significativement les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la conductivité et la stabilité thermique [II.4]. La présence d'une contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de l'eau ou d'autres co-solvants la diminue. La présence d'eau dans les liquides ioniques contenant l'anion hexafluorophosphate favorise la dégradation par formation du fluorure d'hydrogène à température élevée ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Comme la plupart des sels organiques sont hygroscopiques, l'eau est un contaminant commun. La teneur en eau est déterminée par la méthode de Karl-Fisher. Si les liquides ioniques sont laissés en contact avec l'air libre, ils peuvent adsorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique, l'humidité relative et la température. Les ions halogénure sont aussi présents dans plusieurs liquides ioniques préparés par des réactions de métathèse et peuvent être déterminés par potentiométrie au moyen d'une électrode d'argent.

Les ions halogénure sont connus par leur coordination aux catalyseurs des métaux de transitions et ceci influence (généralement négativement) le rendement des réactions chimiques. La détermination des impuretés chlorure par chromatographie ionique a été décrite par Villagran et coll.[II.5]. Pour les liquides ioniques analysés (famille des alkylimidazoliums avec Cl^- , PF_6^- , BF_4^- , Tf, NTf_2^-) la limite de quantification des ions chlorure est de l'ordre de 8 ppm[II.6]. Villagran et coll. ont aussi développé une méthode électroanalytique pour quantifier des traces de chlorure avec électrode à disque d'argent par voltampérométrie à tension carrée. Cette méthode est la plus sensible, avec une limite de détection de l'ordre de la centaine de ppb dans les liquides ioniques analysés.

Un autre travail intéressant a été mené par Berthier et coll. sur la mise au point d'une méthode de détermination des impuretés halogénure dans les liquides ioniques ([BMIM, NTf_2]) par électrophorèse capillaire. Le seuil de détection de la méthode pour les ions chlorure est de l'ordre de 2 ppm [II.7].

II.4 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DES LIQUIDES IONIQUES

Les liquides ioniques se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les liquides ioniques présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains liquides ioniques sont complètement non-volatiles jusqu'à leurs températures de décomposition (typiquement au-dessus de 300°C) [II.8]. Ils présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituant portés par le cation du liquides ioniques est un atout

majeur. Il faut aussi mentionner que les liquides ioniques sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

Il est apparu que la pureté des liquides ioniques était un paramètre influençant d'une très grande façon les propriétés physico-chimiques. La présence de contaminants tels que l'eau ou/et les ions halogénure, a un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité. Malheureusement, les données concernant la pureté des liquides ioniques ne sont pas systématiquement mentionnées dans la littérature car les méthodes de détermination des impuretés sont encore en cours de recherche. Ce manque de données peut, en grande partie expliquer la grande variabilité des valeurs des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature [II.9].

II.4.1 Le point de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corréler avec la composition chimique. Les principaux facteurs qui influencent le point de fusion des liquides ioniques sont : la distribution de charge sur les ions, la possibilité de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van der Waals.

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques tirée de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. Ngo et coll.[II.10]. Ont montré que le point de fusion de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis.

L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cations imidazolium.

Pour exemple, la littérature indique que les cations imidazolium combinés avec les anions NTf₂⁻ sont généralement liquides au dessus de -30°C à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à

l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion. Ngo et coll.[II.11] Ont aussi travaillé sur l'influence de la symétrie du cation (plus particulièrement sur les cations N,N'-alkylméthylimidazolium) sur le point de fusion des liquides ioniques . Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituant du cation imidazolium.

La longueur de la chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur leur point de fusion. Holbrey et coll., et Chun et coll ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre [II.12] .

Il apparaît, en règle générale, une diminution de la valeur du point de fusion lorsque l'on augmente la chaîne alkyle du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyle supérieure à l'hexyle. Il est à noter que certaines conclusions peuvent être critiquées du fait de l'état surfondu de certains liquides ioniques.

L'effet de l'anion sur le point de fusion est plus difficile à expliquer. Dans le cas des liquides ioniques à base de cations imidazolium combinés à des anions tels que le trifluorométhanesulfonate ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, les faibles valeurs de points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction de liaison hydrogène Ngo et al. [II.13]. Etudiant les propriétés thermiques d'une série de liquide ionique à base imidazolium, ont montré que les phénomènes de surfusion n'étaient pas rares, ce qui rend délicate la mesure exacte de la température de fusion.

De façon générale, la température de fusion décroît quand l'asymétrie du cation imidazolium augmente. Le tableau (2.1) présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des liquides ioniques à base imidazolium.

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

Tableau (2.1) : Températures de fusion de quelques liquides ioniques [I.12].

II.4.2 La stabilité thermique

Les liquides ioniques sont liquides sur un large domaine de température, qui peut s'étendre sur près de 400°C, tandis que les solvants moléculaires classiques présentent une plage comparativement réduite (eau : de 0 à 100°C; dichlorométhane de -95°C à 40°C). La limite inférieure de ce domaine est caractérisée par la transition solide-liquide. La température associée à cette transition est souvent mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et il est important de noter que tous les liquides ioniques ne cristallisent pas et ne présentent qu'une phase vitreuse. Un grand nombre de ces sels, ayant un anion faiblement nucléophile, montre une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C dans l'air ou dans une atmosphère inerte [II.14].

Pour des températures supérieures à 400 °C, par analyse calorimétrique différentielle, une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique est observée. La nature des anions a une influence significative sur la stabilité thermique des liquides ioniques. Il apparaît que la température de décomposition diminue (PF₆⁻ > NTf₂⁻ ≈ BF₄⁻ > ions halogénure) [II.15] quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente.

La plupart des liquides ioniques présente une grande stabilité thermique. Par ailleurs, aucune transition d'un état liquide vers un état gazeux n'est observée, la limite supérieure du domaine

liquide étant la température de décomposition du liquide ionique Tokuda et al. ont étudié l'influence de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle du cation d'une série de LI à base imidazolium sur la température de décomposition. Pour un même cation C_4mim^+ , la température de décomposition T_d décroît selon l'ordre suivant : $PF_6^- > BF_4^- > Tf_2N^- > Tf^- > CF_3CO_2^- >$ halogénures, en accord avec les résultats de Ngo et al.[II.16]. D'autre par, la température de décomposition décroît quand la longueur de la chaîne alkyle du cation C_nmim^+ augmente. Quelques valeurs de T_d sont données dans les tableaux (2.2) et (2.3).

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

Tableau (2.2) : Influence de l'anion du liquide ionique sur la température de décomposition.[II.12]

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

Tableau (2.3) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium du liquide ionique sur la température de décomposition .[II.12]

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

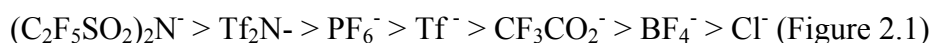
II.4.3 La densité

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

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

Tableau (2.4) : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquides ioniques à base imidazolium .[II.17]

Pour un même cation, la densité semble décroître avec la masse molaire des anions. On peut ainsi, par la synthèse de divers travaux, définir cet ordre :



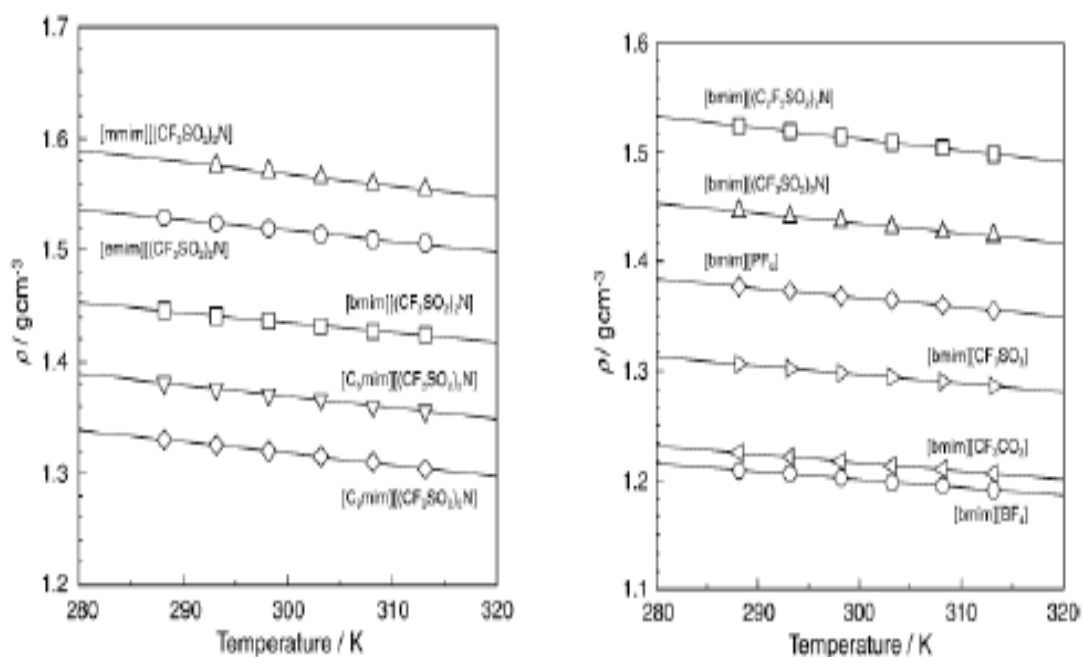


Fig. (2.3): Influence de la température, de la nature de l’anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d’un liquide ionique [II.17].

Classiquement, une augmentation de la température entraîne une diminution de la densité du liquide ionique, Tokuda et al [II.17] ont montré que cette variation était linéaire sur la plage de température comprise entre 280K et 320K (Figure (2.3)). L'influence des impuretés telles que les ions chlorures a également été étudiée par Seddon et al. Ainsi la présence d'ions chlorures induit une baisse de la densité .

Tableau (2.5) : Densité de quelques Liquides ioniques.

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

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

II.4.4 La viscosité

Les liquides ioniques sont des liquides très visqueux, environ deux ordres de grandeur de plus que l'eau ou les solvants organiques classiques. Le cation influence principalement la viscosité de par sa chaîne alkyle latérale, et donc par les interactions de type Van Der Waals entre ses chaînes. En effet, la viscosité d'un liquide ionique augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion. Cette tendance est très bien illustrée par les courbes de la figure (2.4) obtenues par Dzyuba et al, confirmées par les résultats obtenus par Tokuda et al.[II.18]. Par sa capacité plus ou moins grande à former des liaisons hydrogène, l'anion peut influencer fortement la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Ainsi les liquides ioniques basés sur les anions PF₆⁻ et BF₄⁻ sont beaucoup plus visqueux que ceux basés sur l'anion NT₂f⁻, très peu basique. Cette tendance est mise en évidence sur la figure (2.5) où on peut voir que les viscosités des liquides ioniques basés sur l'anion PF₆⁻ sont d'un ordre de grandeur supérieur à celles des liquides ioniques basés sur l'anion NT₂f⁻. Pour le même cation, la viscosité diminue, selon l'anion, dans l'ordre : Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NO₃⁻ > NT₂f⁻. La température influence également la viscosité.

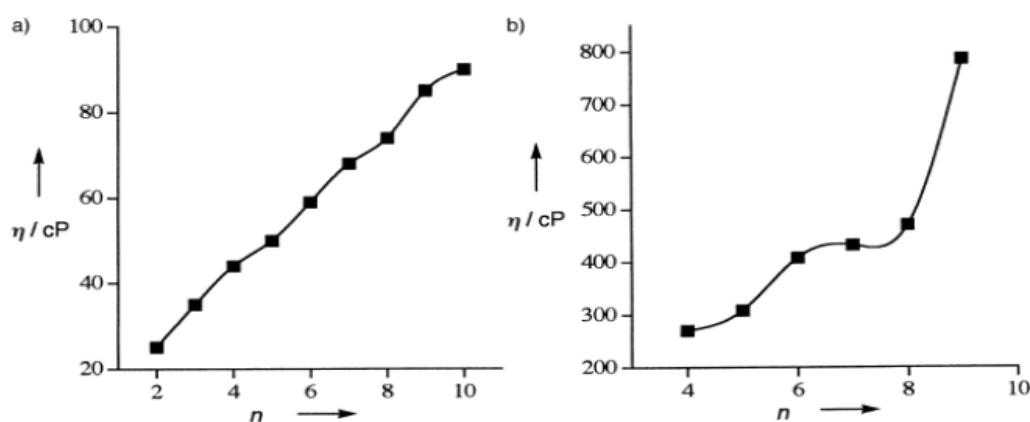


Fig. (2.4) : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques -a) CnmimTf2N et -b) CnmimPF6 à 25°C.[II.17]

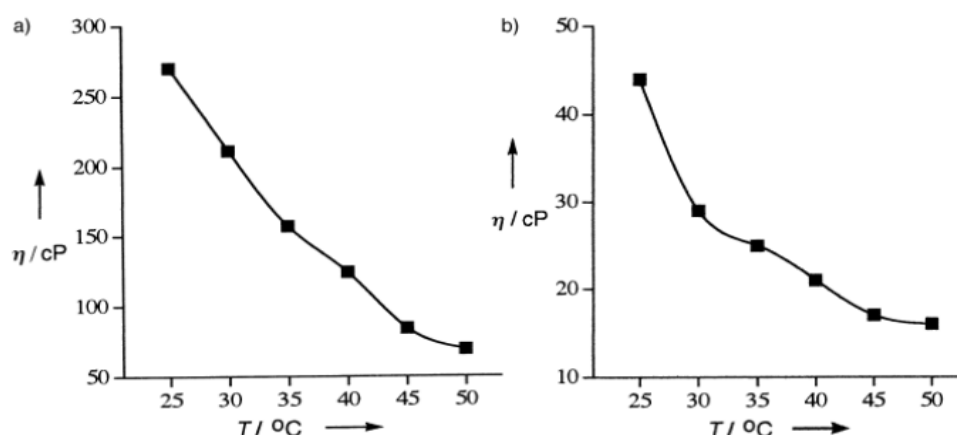


Fig. (2.5) : Influence de la température sur la viscosité de a) C4mimPF6 et b) C4mim NT₂f⁻ [II.26]

Davantage encore que la température, la teneur en eau et en ions chlorure affecte la valeur de la viscosité d'un liquide ionique. Seddon et al ont constaté qu'une augmentation de la teneur en eau entraînait une baisse de la viscosité, alors qu'une augmentation de la concentration en ions chlorure fait croître la viscosité [II.19]. Ainsi le liquide ionique [C₄mimTf₂N] anhydre voit sa viscosité diminuée de plus de 30% lorsqu'il est saturé en eau.

La viscosité de la plupart des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium reste considérablement plus élevée que celle des solvants moléculaires conventionnels. Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP.

Par comparaison, les viscosité de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s).

L'importance de l'influence des impuretés sur la viscosité des liquides ioniques est prépondérante. Seddon et coll. ont étudié les effets de l'eau, des ions chlorure et des solvants organiques sur le liquide ionique [BMIM, BF₄] [II.20]. Pour l'exemple, le liquide ionique [BMIM, BF₄] a une viscosité de 154 cP avec 0,01 mol.kg⁻¹ de Cl⁻ et augmente à 201 cP avec 0,5 mol.kg⁻¹ de Cl⁻. Le caractère hygroscopique des liquides ioniques fait qu'ils peuvent absorber facilement de l'eau à des quantités de 0,2 à 2 M en fonction du type du liquide ionique,

l'humidité relative et la température . L'augmentation de la teneur en eau a pour effet la diminution très importante de la viscosité.

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

Tableau (2.6) : Principales données physico-chimiques des liquides ioniques à 25°C[II.20]

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

Tableau (2.7) : Propriétés quelques liquides ioniques [II.20].

II.4.5 La Conductivité électrique

Les liquides ioniques présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10⁻¹.S.m⁻¹. Bonhote et coll. rapportent la relation entre la conductivité et différentes propriétés [II.21] .

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

Ou viscosité (η), masse molaire (MW), nombre d'Avogadro (NA), nombre de faraday

(F), densité (d), degré de dissociation ($0 < \alpha < 1$), rayon de l'anion et du cation (r_a , r_c respectivement), facteur de microviscosité corrigée de l'anion et du cation (ζ_a , ζ_c respectivement).

Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important.

Le modèle de Bonhôte et coll. [II.22] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée.

Les valeurs de produits de Walden rapportées dans la littérature (Tableau 2.7) varient en fait selon les liquides ioniques dans un rapport allant de 1 à 2.

Ce phénomène a souvent été évoqué, mais n'a jamais été confirmé [II.23]. Ce modèle prend en compte, en outre, un phénomène d'appariement d'ions.

Il apparaît que la viscosité n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la valeur de la conductivité : il faut aussi prendre en considération la taille et la masse moléculaire des ions, qui ont également un effet important.

Le modèle de Bonhôte et coll. [II.24] est donc incompatible avec le modèle plus simple de Walden, qui exprime que le produit de la conductivité par la viscosité (produit de Walden) est une constante à une température donnée.

II.5 OPTIMISATION DES LIQUIDES IONIQUES PAR COMBINAISON D'ANIONS ET CATIONS

Les propriétés des liquides ioniques dépendent de la structure de l'anion et celle du cation. Ces cations sont typiquement grands, volumineux, et asymétrique, ce qui explique les points de fusion.

Une des propriétés les plus importantes des liquides ioniques est ce point de fusion qui peut être changé facilement par variation structurelle d'un des ions ou par combinaison des ions différents. Par la combinaison d'anions et cations, il est trouvé que les liquides ioniques tels que [C₈mimPF₆], [C₄mimBF₄], et [C₄mimTf₂N] ont la stabilité thermique excellente pour les applications comme un fluide de transfert et de stockage thermiques [II.25].

II.6 CAPACITE DU STOCKAGE THERMIQUE DES LIQUIDES IONIQUES

Le liquide ionique [C₈mimPF₆] comme un exemple pour le calcul de la capacité du stockage thermique. La gamme du liquide s'étale entre (-75°C) et (416°C), capacité de la chaleur 2.5 J/kg, et densité 1400 kg/m³. Ces propriétés lui permettent d'être utilisé comme moyen de stockage thermique et fluide caloporteur pour un système solaires. La densité du stockage (E) peut être calculée par l'équation :

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

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

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

Un avantage important des liquides ioniques est que l'anion, le cation, peuvent être synthèses selon les propriétés ciblées. Les combinaisons différentes d'anion et cation, (base de composition de liquide ionique). les propriétés des liquides ioniques leur permettent d'être utilisés comme fluide caloporteur et moyens du stockage thermiques, pouvant remplacer les sels fondus et les huiles thermiques [II.26].

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

Tableau (2.8) : Propriétés principales d'huile thermique et liquide ionique [C₈mimPF₆].[II.37]

II.7 MISCIBILITE A L'EAU

La nature de l'anion est un paramètre majeur vis-à-vis de la miscibilité à l'eau et des solvants organiques classiques. Ainsi il est possible de classer les anions en deux catégories [II.27]:

- une première classe parmi laquelle les anions les plus étudiés sont PF₆⁻, Tf₂N⁻, BF₄⁻. Le liquide ionique basé sur ces anions est hydrophobe à 25°C.

- une seconde classe conduit à des liquides ioniques miscibles à l'eau à 25°C. On peut citer les anions NO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, Br⁻, Cl⁻.

Pour les anions BF₄⁻ et CF₃SO₃⁻, associés à des cations imidazolium, l'hydrophobicité du liquide ionique résultant dépend de la longueur de la chaîne alkyle latérale. Ainsi si elle comporte strictement plus de 4 carbones, les liquides ioniques contenant ces anions forment des systèmes biphasiques avec l'eau mais sont miscibles à l'eau pour $n \leq 4$. Il est ainsi possible de déterminer si un liquide ionique pourra être utilisé pour l'extraction liquide-liquide.

Par ailleurs, la plupart des liquides ioniques hydrophobes sont également hygroscopiques. Cette absorption d'eau est illustrée par la figure (2.6) où la teneur en eau de plusieurs liquides ioniques est suivie dans le temps. Pour des liquides ioniques à base imidazolium, la proportion d'eau absorbée est évidemment dépendante de l'anion du liquide ionique qui gouverne principalement l'hydrophobicité mais également de la longueur de la chaîne alkyle du cation (tableau 2.9).

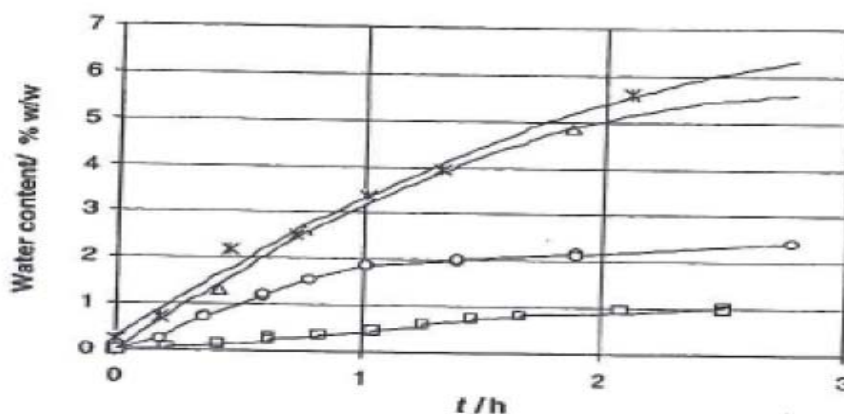


Fig. (2.6) : Absorption d’eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C_8mimNO_3 , \times : C_8mimCl , \circ : C_4mimBF_4 et \square : C_4mimPF_6).

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

Tableau (2.9) : Solubilités mutuelles de l’eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiantes [II.28] .

Les liquides ioniques ont la propriété d’être hygroscopiques, c’est-à-dire qu’ils peuvent absorber de l’eau contenue dans l’atmosphère [II.28]. Cammarata et coll. ont trouvé que les molécules d’eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l’état « libre » en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , ClO_4^- , Tf^- et NTf_2^- avec des concentrations allant de $0,2$ à $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La force des interactions hydrogène entre l’anion du liquide ionique et l’eau augmente suivant l’ordre $PF_6^- < SbF_6^- < BF_4^- < NTf_2^- < ClO_4^- < Tf^- < NO_3^-$.

II.8 SOLUBILITE DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

Les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique est supérieure à 7 [II.29] (les alcools, les cétones, le THF, le dichlorométhane...). Ils sont non miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène. L’acétate d’éthyle ($\epsilon_r = 6,0$) apparaît comme le solvant « frontière ».

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

Tableau (2.10) : Miscibilité dans les solvants de certains liquides ioniques. M = Miscible ; PM = Partiellement miscible ; I = Immiscible MeOH = Méthanol ; ACN = Acétonitrile ; THF = Tétrahydrofurane ; EtOAc = Acétate d'éthyle ; Acet = Acétone.[II.29]

II.9 SOLUBILITE DES GAZ DANS LES LIQUIDES IONIQUES

La solubilité des gaz dans la plupart des liquides ioniques est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO₂).[II.30]. Le CO₂ et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les liquides ioniques suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les liquides ioniques sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques.

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

Tableau (2.11) : Enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans BMIMPF₆ et d'autres solvants organiques.[II.30]

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

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

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H₂), d'oxydation (O₂) et d'hydroformylation (CO et H₂) est très faible ce qui implique l'utilisation de systèmes à haute pression et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces.

La solubilité de différents gaz dans les liquides ioniques décrit dans le tableau (2.12), a été estimée par mesure d'absorption .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Après avoir mélangé de différents sels fondus, peut être augmentée considérablement la gamme de la température de liquide. Les différents liquides ioniques ont été mélangés pour l'optimisation de la composition. Un liquide ionique qui comprend 50% de [C₄mim BF₄] (T_{dec}=407°C) et 50% de [C₆min Tf₂N] (T_{dec}=341°C) a une plus haute température de la

décomposition que les liquides ioniques individuels ($T_{\text{dec}}=427^{\circ}\text{C}$ après avoir mélangé). L'optimisation en mélangeant de différents liquides ioniques est en cours [II.31].

II.11 RELATION STRUCTURE / PROPRIETES

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques présentent une grande variabilité, fortement liée à leur structure chimique. Ceci est évidemment à relier à la diversité des liquides ioniques en tant que classes de solvants et l'on est en droit de se demander s'il est raisonnable d'espérer tirer des conclusions de portée générale sur les relations structure/propriétés (RSP) dans ces conditions.

En l'absence, à moyen terme, d'une bonne maîtrise des RSP, on peut s'attendre à une certaine désaffection des scientifiques et surtout des industriels pour ces solvants qui pourraient être jugés pléthoriques et « trop compliqués », deux arguments portés actuellement à leur crédit.

Dans l'optique d'une compréhension autre qu'empirique des RSP des liquides ioniques, plusieurs approches sont possibles, qui seront brièvement évoquées ici. Des travaux de plus en plus nombreux sont menés utilisant des simulations, des méthodes classiques de calcul ou des techniques de programmes experts [II.32].

L'approche la plus fréquemment utilisée repose sur le seul calcul de la distribution de densité de charge du liquide ionique à partir d'un modèle mathématique standard représentant le champ de force du composé bi-moléculaire.

Ainsi l'influence de la distribution de la densité de charge du liquide ionique sur diverses propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la densité et la température de fusion a pu être déterminée. Une autre approche se base sur une méthode de contribution de groupe, permettant le calcul notamment du volume molaire, de la densité ainsi que de la capacité thermique des liquides ioniques .

Dans tous les cas, ces calculs mènent à des résultats plus ou moins distribués autour des valeurs expérimentales, on peut signaler la difficulté à construire un modèle satisfaisant pour les températures de fusion et de décomposition.

Les simulations par la méthode Monte Carlo sont limitées intrinsèquement par le fait que le liquide ionique est considéré comme « statique », ainsi la dynamique réelle du système n'est pas prise en compte dans les calculs. Pour cette raison, un intérêt croissant pour de nouvelles études de simulation via la dynamique moléculaire classique se développe grandement, notamment à travers les travaux de Wipff et al [II.33].

Ces travaux portent sur les propriétés de solvation et les phénomènes de complexation d'ions (de cations métalliques) dans les liquides ioniques ou à leur interface avec un autre solvant (eau, dioxyde de carbone, ...). Wipff et al [II.34]. Ont plus récemment commencé les simulations de l'extraction liquide-liquide de cations métalliques par les liquides ioniques. Certaines de ces simulations confrontées aux expériences, ont montré une bonne adéquation.

Le programme construit à partir d'une base de données expérimentales une relation structure propriété, en caractérisant les composés par un certains nombre de « descripteurs » de nature variée (densité électronique, connectivité de la molécule, etc...) qui sont mathématiquement reliés à la propriété physico-chimique d'intérêt (viscosité, température de fusion etc.) par une relation purement empirique qui peut être linéaire ou non mais comporte toujours beaucoup de variables. Une fois cette relation établie, elle est appliquée à des molécules conçues au hasard par un programme de génération aléatoire de molécules. Il reste alors à ordonner les valeurs numériques obtenues et à ne retenir pour la synthèse que les molécules présentant une valeur acceptable de la propriété choisie. Cette approche a déjà été appliquée aux liquides ioniques, notamment pour les températures de fusion mais deux écueils limitent encore l'emploi de ces méthodes :

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

II.11 TOXICITE

Peu d'études de toxicité sur les liquides ioniques ont été publiées. Compte tenu du fait que les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants verts, la question de leur toxicité se doit d'être résolue. Ainsi des études systématiques, s'intéressant principalement aux liquides ioniques à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment, qui demandent à être continuées et complétées.

Néanmoins, certaines tendances ont déjà pu être dégagées. Ainsi Ranke et al. démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du liquide ionique, est grande[II.35]. Cette conclusion concorde avec les résultats d'autres études telle que celle menée par Docherty et al [II.36]., La concentration de produit pour laquelle 50% des cellules ou bactéries sont mortes, ainsi plus cette valeur est basse, plus le produit est toxique).

En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques. De plus, l'anion semble n'avoir qu'un effet limité sur la toxicité du liquide ionique. Docherty et al ont également mené une étude sur le potentiel mutagène des liquides ioniques. Ils se sont intéressés à une dizaine de liquides ioniques basés sur l'anion Br⁻ et ont montré à travers un test de Ames qu'aucun de ces liquides ne remplit les trois critères de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) qui permet de classer un produit comme mutagène [II.37].

La toxicité des liquides ioniques semble donc fortement contrôlée par l'hydrophobicité du cation (longueur de la chaîne alkyle latérale dans le cas des imidazolium).

Chapitre II Propriétés Physico-chimiques des Liquides Ioniques Point de Vue Thermique

Ainsi les liquides ioniques à base de l'anion PF_6^- n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les liquides ioniques étaient ininflammables. Cependant, la structure des liquides ioniques est similaire à celle des surfactants cationiques, composés connus pour accroître la perméabilité de la membrane des cellules.

II.12. CONCLUSION

Cette étude bibliographique a souligné les avantages et les limites des liquides ioniques.

Les propriétés physico-chimiques, la stabilité thermique, le vaste domaine liquide, l'inflammabilité et la très faible tension de vapeur en font des milieux propices pour leur utilisation dans les procédés industriels solaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [II.1] Mihkel Koel. « Ionic Liquids in Chemical Analysis » Analytical Chemistry. 2009 by Taylor & Francis Group, LLC.
- [II.2] Stuart A. Rice. John Wiley. « Advances in chemical physics » Department of Chemistry and The James Franck Institute. The University of Chicago Chicago, Illinois .2005.
- [II.3] Peter Wasserscheid and Tom Weltonb. “ Ionic Liquids in Synthesis” 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim .
- [II.4] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, Electrodeposition from ionic liquids, Wiley-VCH, 2008.
- [II.5] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, Green chemistry and catalysis, Wiley-VCH, 2007.
- [II.6] Loupy, A. « Microwaves in Organic Synthesis Second, Completely Revised and Enlarged Edition” Department of Chemistry .2006.
- [II.7] Harold D. Nathan, PhD . Charles Henrickson. « CliffsQuickReview Chemistry ». An International Data Group Company Cleveland, OH • Indianapolis, IN • New York, NY.
- [II.8] Rogers (R.) .Seddon (K.). “IonicsLiquids : industrial applications for green chemistry” Éd. Oxford University Press (2002).
- [II.9] P. Joan Brennecke.P. Kenneth Seddon.P. Kenneth Marsh.Dr. Joe Magee “Workshop on Ionic Liquids: Properties of Ionic Liquids and their Application in Chemical Engineering ». IACT/IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics,Rostock, Germany, 27 July to 2 August 2002.
- [II.10] P.J. Dyson, Metal catalysed reactions in ionic liquids, Kluwer Academic Pub, 2005.
- [II.11] Shijie Ding, Jianbin Tang, Maciej Radosz, Youqing Shen,” Ionic Liquid Supported Catalyst For Atrp Of MMA” Department of Chemical & Petroleum Engineering,University of Wyoming, Laramie, WY 82071-3295, USA.
- [II.12] T. Gutel, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [II.13] S. Jeulin, Synphos et difluorphos: diphosphines chirales par atropoisométrie. Évaluation des propriétés stériques et électroniques, synthèse d’analogues et applications en catalyse asymétrique, Chimie ParisTech, 2005.
- [II.14] Qian Zhou. « Thermophysical Properties of Ionic Liquid” Chemical Engineering Raleigh, North Carolina .2009.

- [II.15] Milen G. Bogdanov. Willi Kantlehner. "Simple Prediction of Some Physical Properties of Ionic Liquids: The Residual Volume Approach" publication. Faculty of Chemistry, University of Sofia, Bulgaria . July 8, 2008.
- [II.16] Zang, S., Fang, D.-W., Li, J., Zhang, Y.-Y., Yue, S., 2009. The estimation of physico chemical properties of ionic liquid $[\text{N}]\text{-propylpyridine rheniumate}$. *Fluid Phase Equilibria* 283, 93–96.
- [II.17] Fox, J.J., McHarg, J.L., Gilmour, R.F., 2002. Ionic mechanism of electrical alternans. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology* 282, H516–H530.
- [II.18] Ohno, H., 2005. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley Online Library.
- [II.19] H.N.V.Temperley . D.H.Trevena « Les liquides et leur propriétés traité moléculaire et macroscopique avec applications ».traduction J.CI.LENGRAND .technique et Documentation,Rue Lavoisier-75008 Paris-1980.
- [II.20] Dr. Corinne LAGROST « Réactivité électrochimique dans les liquides ioniques » Séminaires & Conférences Chimie École Doctorale 459. Université Montpellier II. Jeudi 03 Juillet 2008 .
- [II.21] Barbara Kirchner. « Ionic Liquid » Universität Leipzig Wilhelm-Oswald Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Linnéstr. 2 04103 Leipzig, Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- [II.22] Sun, S.-G., Wei, Y., Fang, D.-W., Zhang, Q.-G., 2008. Estimation of properties of the ionic liquid $\text{BMIZn}_{3}\text{Cl}_{7}$. *Fluid Phase Equilibria* 273, 27–30.
- [II.23] Julie Harmand. « Utilisation de la fonction (méth)acrylique pour accéder à de nouveaux liquides ioniques » . Thèse de doctorat. Laboratoire de Chimie et Méthodologies pour l'Environnement. Mai 2008.
- [II.24] Francois, Y., 2006. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. *Chimie ParisTech*.
- [II.25] Pham, P.D., 2009. Synthèses et utilisations de réactifs à base d'étain supportés sur liquide ionique.
- [II.26] Emilie JOBIN . « Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non ». Thèse de doctorat .université de Strasbourg Ecole doctorale de physique et chimie-physique . octobre 2009.
- [II.27] H. BENAÏSSA, B. BENGUELLA « Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine » Laboratoire de Matériaux Sorbants et

Traitement des Eaux, Département de Chimie Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Tlemcen-Algérie.

[II.28] Joan F. Brennecke, Robin D. Rogers, Kenneth R. Seddon” Ionic Liquids IV” Sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, Inc. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007.

[II.29] Hammi, H., M'nif, A., Rokbani, R., 2001. Étude de l'évaporation d'une saumure naturelle. Corrélation conductivité-concentrations ioniques (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻). Le Journal de Physique IV 11, Pr10–63.

[II.30] Hebrard, F., 2006. Mode de fonctionnement du cobalt dans l'hydroformylation des alcènes catalysée par le système $\{[Co_2(CO)_8]/Pyridine/Liquide\ Ionique\}$.

[II.31] Ayala, A.E., Simoni, L.D., Lin, Y., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A., 2006. Process design using ionic liquids: Physical property modeling. Computer Aided Chemical Engineering 21, 463–468.

[II.32] Johnson, K.E., 2007. What's an ionic liquid? Interface-Electrochemical Society 16, 38–41.

[II.33] Simoes, A.M., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., 2005. Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings. Electrochemical and solid-state letters 8, B60–B63.

[II.34] Essiembre, S., 2005. Étude de systèmes électrolytiques à base de thiourées en milieu liquide ionique pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique.

[II.35] H.T.clarke .B.Haynes « Chimie organique analyse qualitative et quantitative ».librairie vuibert,Paris,1978.

[II.36] Mathieu Pucheault, Michel Vaultier « Liquides Ioniques et Sels d'Onium à Tâches Spécifiques comme nouveaux outils pour le développement durable » UMR CNRS 6510, SESO, Campus de Beaulieu, Université de Rennes /Rennes, 35042 cedex, France.

[II.37] Wu, B., Reddy, R., Rogers, R., 2001. Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems. Solar Engineering 445–452.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 INTRODUCTION

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

Donc les techniques d'analyse thermique sont appliquées dans tous les domaines de la science et sont présentées dans le tableau suivant :

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

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

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

III.2 L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle, ou ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon, et un corps de référence inerte durant un programme de montée et/ou de descente en température. Cette mesure est effectuée à l'aide de deux thermocouples, l'un sur l'échantillon, l'autre sur la référence. Elle est sensible à la différence de l'enthalpie de l'échantillon par rapport à l'enthalpie de l'échantillon de référence, ces deux enthalpies étant bien sûr dépendantes de la température [III.2]. Cette technique d'analyse peut être utilisée pour connaître les transitions et les diagrammes de phases, ou encore la température de fusion, de décomposition, de cristallisation Elle est aujourd'hui plus particulièrement employée pour la caractérisation à haute et très haute température jusqu'à 2400°C [III.3].

III.2.1 Principe de l'ATD

La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) est très simple, elle consiste à chauffer dans des conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique.

Les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de température entre ceux-ci. Les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque échantillon. La température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température. Cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques du corps étudié.

III.2.2 Description de l'appareillage

On peut utiliser des récipients à échantillon de différents types : des tubes de verre ouverts ou scellés, des récipients métalliques ou des creusets résistant à la pression. Pour des mesures dans une atmosphère contenant de l'oxygène, seuls les récipients ouverts sont appropriés [III.4].

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

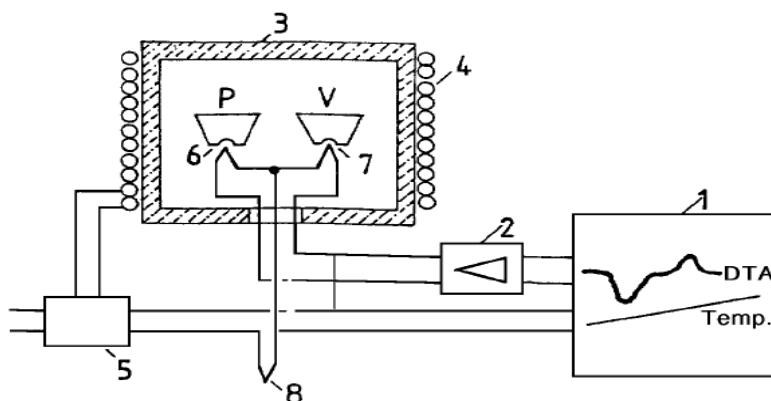


Fig. (3.1) : Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD [III.4].

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

III.2.3. Avantages et inconvénients

En comparant avec d'autres méthodes d'analyse thermique, l'ATD présente de nombreux avantages :

- Les essais sont rapides (vitesse de montée et de descente en température pouvant être élevées) ;

- La masse des échantillons nécessaire pour ce genre d'analyse est souvent faible, quelques milligrammes à quelques grammes suffisent suivant le matériau ;
- Les essais peuvent être réalisés dans une gamme de température très étendue.

Cependant, l'ATD présente un inconvénient majeur. En effet, il est souvent difficile de déterminer la ligne de base de l'essai ce qui a pour conséquence une mauvaise visualisation des pics pendant les transitions, en particulier pour les calculs de surface (analyse quantitative) [III.5].

III.3. ANALYSE DIFFERENTIELLE À BALAYAGE (CALORIMETRIE) (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie [III.6]. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1^{er} ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2^{ème} ordre sera caractérisée par un changement de la capacité calorifique massique C_p .

III.3.1 Principe de la DSC

Cette technique permet de mesurer à pression constante la capacité calorifique massique C_p en fonction de la température. Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux de chaleur nécessitant la variation de température de deux creuset, l'un vide servant de référence, et l'autre contenant l'échantillon analysé. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon. Le passage de la transition vitreuse de l'ensemble de nos matériaux nécessite un apport d'énergie supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Ce passage s'accompagne donc d'une variation ΔC_p de la capacité calorifique [III.7].

La DSC est une méthode qui permet l'étude des réactions de décomposition. Ces réactions ne peuvent être envisagées que sur des quantités très faibles. Cette méthode est aujourd'hui l'une des plus utilisées. Les paramètres accessibles sont la chaleur, la vitesse et l'énergie d'activation des réactions.

Cette méthode est une méthode rapide pour la détection des phénomènes de décomposition. Elle permet l'étude de l'influence de la pression et de l'atmosphère sur ces phénomènes. Elle permet aussi d'analyser des produits liquides et solides.

Cette méthode présente des limites car il n'est pas possible d'étudier des mélanges dynamiques et la quantité mise en jeu lors de l'analyse est très faible, on parle de microcalorimétrie.

C'est une méthode découlant de l'ATD. Elle permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température. Contrairement à l'ATD, les échantillons à analyser sont toujours placés dans des cellules fermées [III.8].

On distingue deux types de DSC :

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

Ces deux types de DSC utilisent une méthode différentielle de mesure qui se distingue par une méthode de mesure comparant le produit à un échantillon dont la masse est du même ordre et dont on connaît les caractéristiques. On mesure la différence de température entre les deux produits. La DSC se distingue également des autres méthodes calorimétriques dites "classiques" par une autre caractéristique : son fonctionnement en mode dynamique. Il peut fonctionner en mode chauffage comme en mode refroidissement. Le mode isotherme est également possible.

La méthode DSC est souvent couplée à l'ATD. En effet, ces deux méthodes sont semblables en de nombreux points. On mesure la différence de température entre deux cellules, l'une contenant un échantillon et l'autre une référence.

III.3.1.a. La DSC à flux de chaleur

Cette méthode permet de mesurer l'échange de chaleur via une résistance thermique. Le signal mesuré correspond à la différence de température. Cette mesure donne l'intensité de l'échange de chaleur qui est proportionnelle à la vitesse du flux de chaleur ϕ .

En DSC, la qualité des mesures est en fonction du matériel utilisé lors des mesures et notamment des cellules renfermant les deux produits, la référence et l'échantillon. Il existe deux types de cellules, les creusets et les cylindres.

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

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

- Mesure par un thermocouple : deux creusets identiques dans un four sont chauffés selon un gradient de température. Un thermocouple mesure la température de chaque creuset. Si un phénomène thermique a lieu dans un creuset, l'enregistrement de la différence de température permet de la mettre en évidence et l'intégration de la courbe donne la chaleur mise en jeu.

- Mesure par une couronne de thermocouples : les creusets sont installés dans deux tubes entourés chacun d'une couronne de thermocouples, ce qui augmente la sensibilité de l'appareil ($10\mu\text{W}$)[III.9].

III.3.1.b La DSC à pouvoir de compensation

Ce type de DSC appartient à la classe des calorimètres à compensation de chaleur. La chaleur mesurée est, presque totalement, compensée par une énergie électrique, par augmentation ou diminution d'une régulation de quantité de chaleur (en Joules).

Cette méthode est fréquemment utilisée pour des appareils fonctionnant en mode isopéribolique. Le système de mesure consiste en deux micro-fours de même composition (alliage en platine-iridium), chacun équipé d'un capteur de température et d'une résistance de chaleur. Les micro-fours ont des diamètres de près de 9 mm, 6 mm de hauteur et un poids d'approximativement 2 g. Le temps de réception du signal est inférieur à 2 secondes et le bruit du signal est d'environ 2 μ W. La puissance maximale de ces fours est de 14 W et la rampe maximale de température peut atteindre 500 Kmin. Les deux fours, thermiquement découplés (séparés l'un de l'autre), sont placés dans des cellules en aluminium maintenues à température constante. L'échelle de température pouvant être mesurée s'étend de $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+725\text{ }^{\circ}\text{C}$ [III.10].

Pendant la phase de chauffage, le même pouvoir de chauffe est transmis aux deux fours à l'aide d'un système de contrôle du circuit. La température est constamment réglée dans les deux fours par comparaison avec la température donnée par la rampe de température programmée. La symétrie thermique idéale voudrait que les deux fours soient constamment à la même température.

III.3.2. Description de l'appareillage

Les changements de température (en ATD) ou de flux de chaleur (en DSC) sont la conséquence de transitions ou de réactions endothermiques ($\Delta Q < 0$) ou exothermiques ($\Delta Q > 0$) comme celles déterminées par les changements de phases, fusion, cristallisation, transitions vitreuses, oxydations, polymérisation, etc. Ces changements sont détectés par une méthode différentielle.

la DSC fonctionnent globalement sur le même principe. La distinction se fait sur :

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

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

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

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

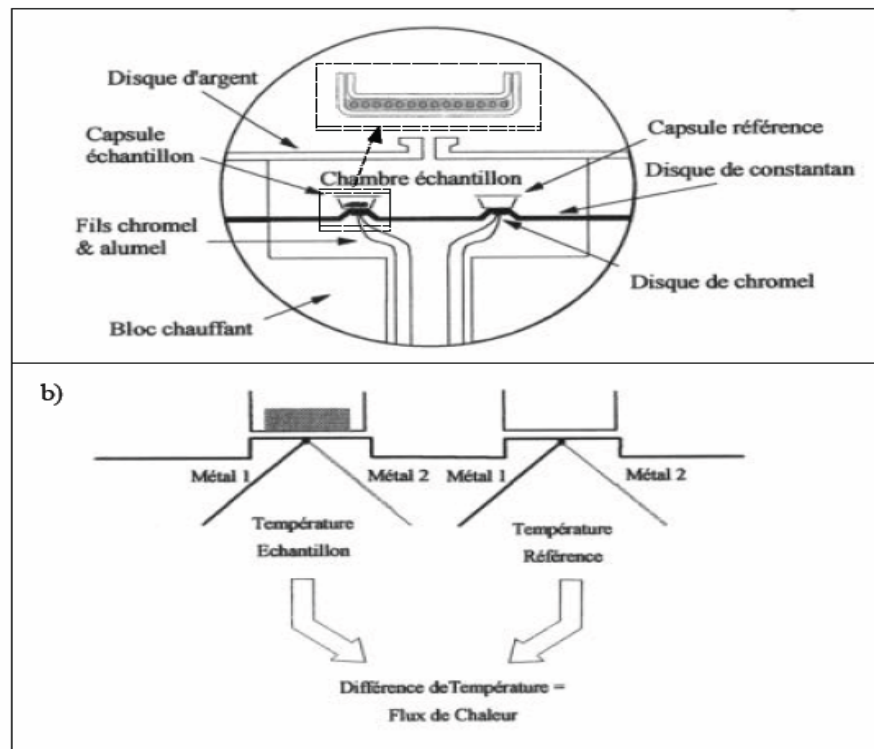


Fig. (3.2) : Schéma de la DSC expliquant a et b [III.11] .

III.3.3. Limites de la méthode

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

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

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

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

D'une manière globale, on peut considérer que l'analyse par DSC est peu coûteuse. Les creusets sont même parfois réutilisables après un bain de soude. Le temps d'analyse est

relativement court et leur mise en oeuvre relativement simple tout comme l'interprétation des résultats. Bien que les résultats obtenus soient approximatifs, l'analyse par DSC apparaît comme étant une étape préliminaire importante dans l'étude de la stabilité d'un produit.

III.4. DESCRIPTION

III.4.1. Température de fusion, enthalpie de fusion

La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion .

L'enthalpie de fusion ΔH_f est l'énergie nécessaire à la fusion et elle est calculée par intégration du pic DSC en fonction du temps .

III.4.2 La transition vitreuse

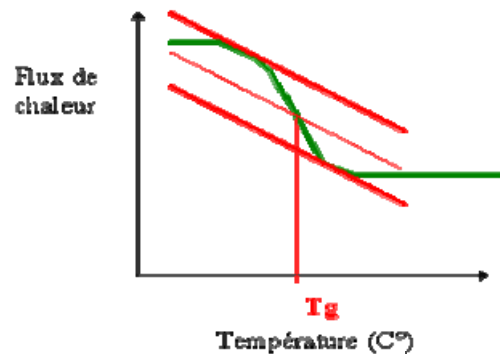
La transition vitreuse ("glass transition temperature", T_g), est définie comme le passage d'un état vitreux à un état de liquide surfondu, lors du chauffage d'un matériau. Elle n'est pas à proprement parlé une transition thermodynamique en raison de son caractère cinétique. Toutes les propriétés du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

La valeur de la température de transition vitreuse est affectée, parmi d'autres, par les paramètres suivants :

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

- La masse moléculaire. Si la masse moléculaire augmente, la T_g augmente.
- La cristallinité. Dans la plupart des cas, si la cristallinité augmente, la T_g augmente.
- Les cristallites rigidifient la structure de l'échantillon.
- L'humidité. Si celle-ci augmente, la T_g diminue.

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



III.4.3 Flux de chaleur

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

la conduction, la convection, et le rayonnement thermique:

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

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

3- Dans le rayonnement thermique, l'énergie est rayonnée par les surfaces des systèmes dans la forme d'énergie électromagnétique. Pour ce type de transfert de la chaleur, il a lieu habituellement entre surfaces solides. L'intensité et la fréquence de la radiation dépend seulement de la température de la surface du corps.

La capacité de chauffe est quantifié par unités de chaleur, " q ", par rapport à l'unité de temps, " t ". La vitesse de chauffe correspond à l'augmentation de température " T " par l'unité de temps " t " .

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

III.5 ELEMENTS THERMODYNAMIQUE DANS LA DSC

La thermodynamique étudie deux formes de transfert d'énergie: chaleur et travail. La chaleur peut être définie comme transfert d'énergie causé par la différence dans les températures de deux systèmes. Elle est transférée spontanément du système chaud au système froid. C'est une quantité thermodynamique étendue, en signifiant que sa valeur est proportionnelle à la masse du système [III.14]. Le but de la thermodynamique est d'établir le plus important des fonctions de base d'état, de l'énergie interne U, enthalpie H, pression p; volume V, entropie S et capacité de la chaleur C_p à pression constante.

Dans la thermodynamique, la description de processus réversibles est celle qui est utilisée le plus largement. Cela est appelé la thermodynamique de l'équilibre, parce qu'elle traite des systèmes de l'équilibre. La thermodynamique de l'équilibre négocie avec un processus réversible, et est basé sur les quatre lois suivantes :

- La loi de zeroth de thermodynamique qui introduit le concept de la température.
- La première loi de thermodynamique, aussi connue comme le principe de la conservation de l'énergie qui déclare que le changement d'énergie interne d'un système thermodynamique est égale la différence de la chaleur ajoutée au système et tout le travail fait par le système.

L'énergie interne d'un système est une fonction d'état; sa valeur dépend seulement de l'état du système.

Donc, l'énergie ne peut pas être créée ou détruite. La première loi peut être exprimée comme :

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

- Où ΔU est le changement dans l'énergie interne, Q est la chaleur, et W est le travail.

Les fonctions les plus importantes d'état utilisées dans la DSC sont décrites dans les subdivisions suivantes.

III.5.1 Chaleur latente

On appelle chaleur latente le changement de phase d'un corps pur la quantité de chaleur L qu'il faut fournir ou soutirer à un corps d'une certaine masse pour la transformer d'une phase en une autre dans des conditions d'équilibre isotherme/isobare. Ainsi donc, expérimentalement l'existence d'une chaleur latente facilite la détection d'un changement de phase. Evidemment, la quantité de chaleur présente lors d'un changement de phase dépend non seulement de la chaleur latente mais aussi de la masse total de la substance.

Les réactions chimiques d'oxydation ou de réduction mettent en jeu de l'énergie, le plus souvent sous forme de chaleur. Lorsqu'une réaction thermochimique dégage de l'énergie la réaction est dite exothermique. Au contraire, si la réaction adsorbe de l'énergie, elle est dite endothermique. La détection de ces chaleurs de réaction ou enthalpies de formation permet d'étudier certains mécanismes d'oxydation, de nitruration, d'hydrolyse, etc.

III.5.2 Capacité calorifique

Une fonction calorifique extrêmement importante d'état dans l'analyse différentiel à balayage est la capacité calorifique à pression constante (C_p) et volume constant (C_v), parce que dans l'absence de réactions chimiques ou transitions de la phase, l'amplitude de la courbe DSC est proportionnelle à la capacité calorifique de l'échantillon à pression constante .

La capacité calorifique d'une unité de masse d'une matière est appelée chaleur spécifique. Les unités SI pour capacité calorifique sont $J/(K.mol)$ ou $J/(K.kg)$.

Il y a deux capacités calorifique :

1- Capacité calorifique à volume constant:

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

2- Capacité calorifique à pression constant:

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

L'analyse différentielle à balayage détermine toujours C_p , parce que c'est impossible de garder les échantillons à volume constant quand la température a changé.

Quand il y a un C_v peut être calculé de C_p qui utilise :

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.5)$$

III.5.3 Enthalpie

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

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

Où p est la pression et V le volume.

Donc, l'enthalpie comme une fonction d'état est semblable à l'énergie interne, mais elle contient une correction pour le travail du volume. Cependant, les changements de volume avec la température pour les solides et les liquides sont petits; par conséquent la différence entre l'enthalpie et l'énergie interne est aussi petite.

L'enthalpie est surtout utile pour des processus qui ont lieu à une pression constante.

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

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

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

III.5.4 Entropie

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

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

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

III.5.5 Transition de phase

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

Une transition de phase est donc le passage de la substance d'une phase à une autre qui se traduit par une modification de la structure interne de la substance.

- Tous les changements de phase s'accompagnent d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Il faut toujours fournir de la chaleur à un solide pour le fondre ou le sublimer. Inversement, la solidification d'un liquide ou la condensation d'une vapeur dégage de la chaleur.

La DSC une technique dans laquelle la différence du taux du flux chaleur dans une substance et une référence est mesurée comme une fonction de température programmée. Il devrait être noté que la même abréviation, DSC, est utilisée pour dénoter la technique (calorimétrie de l'analyse différentielle) et la représentation de l'instrument les dimensions (calorimètre de l'analyse différentiel).

Comme Wunderlich (1990) a mentionné, aucun mètre du courant de la chaleur n'existe cela pourrait directement mesurer la chaleur qui coule dans / ou hors de l'échantillon, si autre, indirect les techniques doivent être utilisées pour mesurer la chaleur [III.16]. La calorimétrie de l'analyse différentielle est une de ces techniques; celle il utilise la différence de la température développée entre l'échantillon, et une référence pour le calcul du courant de la chaleur. Un pic exothermique indique que la chaleur sort de l'échantillon, alors qu'un pic endothermique indique la chaleur qui est absorbée pour l'échantillon .

III.5.6 La température de fusion

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

de le creuset " référence ". Cet apport de chaleur supplémentaire, nécessaire à la fusion, correspond, sur une mesure par DSC, au creux schématisé ci-dessous :

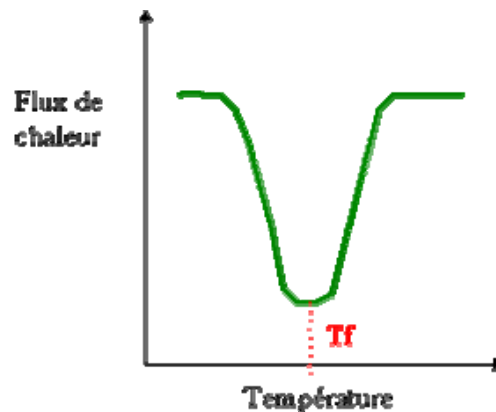


Fig. (3.4) : T_f (Température de fusion)

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

III.6. LA VISCOSITE

La viscosité des fluides est un paramètre important pour l'environnement, en raison de la pénétration de fluides dans le sol et des effets nocifs qu'ils peuvent avoir éventuellement sur les eaux souterraines. De ce point de vue, la tension de surface, de même que les questions de mouillabilité, de miscibilité ou de solubilité jouent un rôle en plus de la viscosité, si bien qu'en général, il n'est pas suffisant d'examiner seulement la viscosité. Tout liquide de faible viscosité peut avoir un effet sur l'environnement. Plus la viscosité est basse, plus le fluide s'infiltré facilement dans le sol. La viscosité dynamique des liquides la plus basse qu'on puisse trouver à température ambiante est d'environ 0,2 mPa. C'est-à-dire le cinquième de la viscosité de l'eau à 20°C. Il est difficile d'indiquer une limite supérieure de viscosité à partir de laquelle ce paramètre devient moins important pour l'environnement.[III.17] Cependant, les viscosités dynamiques dépassant environ 107 mPas . sont si élevées que la pénétration dans le sol n'est plus probable.

Ce phénomène est une caractéristique de la matière, quel qu'en soit l'état physique : gazeux, liquide ou à la limite solide. Elle intervient fréquemment dans les équations de la mécanique des fluides. Elle traduit, en bref, la résistance d'un fluide à l'écoulement. Tous les liquides, par exemple, sont doués de viscosité et cette propriété modifie l'allure des phénomènes : la viscosité ralentit le mouvement du liquide au voisinage des parois. Les mesures de viscosité peuvent avoir différents objectifs, entre autres :

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

III.6.1 Définition

La viscosité est la propriété que possède une substance fluide d'absorber une contrainte au cours d'une déformation qui est fonction de la vitesse de déformation. De la même façon, la contrainte peut être considérée comme la cause qui détermine une vitesse de déformation.

La force de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement D sont reliées par l'équation :

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

Où η est la viscosité dynamique.

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

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

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

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

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

III.6.1.a. La nature du fluide

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

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

III.6.1.b. La nature de l'écoulement

La véritable définition de la viscosité implique l'existence de ce qu'on appelle l'écoulement laminaire (ou mieux écoulement lamellaire) dans lequel le mouvement ou mieux le glissement d'une couche du liquide sur l'autre s'effectue sans transfert de matière d'une couche à l'autre la viscosité étant définie comme le frottement entre ces couches. Il y a une certaine vitesse maximum, dite vitesse critique, dont la valeur dépend d'un certains nombres de facteurs (vitesse, viscosité, densité, forme du récipient), au delà de laquelle le mouvement relatif d'une couche de liquide ne peut pas se faire sans qu'il y ait transfert de matière de l'une à l'autre : au delà de cette

vitesse se trouve l'écoulement turbulent [III.18]. Les molécules ou les particules plus grandes passent alors d'une couche à l'autre et le phénomène absorbe une quantité d'énergie considérable. Il en résulte en définitive qu'une quantité d'énergie beaucoup plus grande que dans le cas d'un écoulement laminaire est nécessaire pour maintenir cet écoulement turbulent. L'augmentation de l'énergie nécessaire se reflète par l'existence d'un effort de cisaillement apparent beaucoup plus grand, c'est à dire que la valeur calculée de la viscosité η sera beaucoup plus élevée en écoulement turbulent qu'en écoulement lamellaire.

III.6.2 Influence de la température et de la pression

III.6.2.a. Température

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

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

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

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

III.6.2.b. Pression

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

III.6.3 Mesure de la viscosité

Les mesures de viscosité sont effectuées principalement selon les trois principes de mesure suivants :

- 1- écoulement par gravité à travers un capillaire (viscosimètre capillaire ou coupe à écoulement).
- 2- laminage du fluide entre des cylindres concentriques, une surface conique et une surface parallèle (viscosimètre rotatif).
- 3- la viscosité dynamique peut être mesurée grâce au mouvement d'une bille à l'intérieur d'un tube cylindrique, vertical ou incliné, rempli de liquide (par exemple viscosimètre à bille roulante de Höppler, viscosimètre à bille entraînée, etc ...).

Méthode de mesure	Viscosité dynamique mPa.s	Viscosité cinématique mm ² /s	Domaine de mesure mPa.s ou mm ² /s	Normalisation	Limites d'écart de température °C
Viscosimètre capillaire		X	0,5 à 10 ⁵	ISO 3104 et	± 0,1
Coupe à écoulement		X	8 à 700	ISO 3105	± 0,5
Viscosimètre rotatif	X		10 à 10 ⁹	ISO 3218.2	± 0,2
Viscosimètre à bille roulante	X		0,5 à 10 ⁵	pas de normes internationales voir DIN 53015	± 0,1
Viscosimètre à bille entraînée	X		0,5 à 10 ⁷	pas de normes internationales voir DIN 52007 partie 2 (projet)	± 0,1

Tableau (3.4) : comparaison des différentes méthodes de détermination de la viscosité des liquides quant à leur application, leur domaine de mesure et leur possibilité de normalisation [III.18].

Avec le viscosimètre de Höppler, on doit connaître la densité pour pouvoir calculer la viscosité dynamique.

III.6.3.1 Viscosimètre capillaire

L'utilisation de ce viscosimètre capillaire n'a de sens que pour les liquides newtoniens dont la viscosité est constante à température constante, quelle que soit la vitesse de cisaillement. Le régime d'écoulement doit être laminaire. Le rayon R du tube capillaire doit être choisi en fonction de la viscosité η du liquide étudié. La durée d'écoulement doit être supérieure à 100 s ; dans le cas contraire, l'écoulement n'est plus laminaire. Il faut changer de tube capillaire et donc choisir un autre viscosimètre.

La viscosité η du liquide est proportionnelle à la durée de vidange t du volume V de liquide compris entre les deux repères **a** et **b** et à la masse volumique ρ du liquide, exprimée en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$$\eta = \left(\frac{\pi R^2 g}{8V} \right) \rho t = k \rho t \quad (3.15)$$

k est la constante d'étalonnage du viscosimètre ; elle est fournie par le constructeur, après étalonnage avec des liquides de viscosité connue. k ne dépend que de la géométrie du viscosimètre [III.19].

III.6.3-2 Viscosimètre à chute de bille

Les viscosimètres à chute de bille utilisent la mesure de la vitesse limite de chute v d'une sphère de diamètre D et de masse volumique ρ' dans un liquide de masse volumique ρ , suffisamment visqueux pour que cette vitesse soit faible et soit dans le domaine d'application de la loi de Stokes. En effet, la bille, tout d'abord animée d'un mouvement uniformément accéléré, est vite freinée. Quand la résistance est égale et opposée au poids, le mouvement devient rectiligne et uniforme.

La viscosité est donnée par la formule

$$\eta = \frac{(\rho' - \rho) \cdot g \cdot D^2}{18 \cdot v} \quad (3.16) \quad \text{ou encore } \eta = K \cdot (\rho' - \rho) \cdot t$$

Cette dernière formule est valable pour les deux types de viscosimètres, à savoir le viscosimètre à chute de bille et le viscosimètre à bille roulante. Cette méthode permet d'accéder

à la valeur de la viscosité dynamique par mesure de la vitesse de la bille. Elle utilise les résultats de la loi de Stokes [III.20].

III.6.3-3 Viscosimètre rotatif

Il est beaucoup plus facile de mesurer la vitesse avec laquelle une bille roule dans un tube incliné rempli par le liquide à étudier que de mesurer la vitesse de chute libre de la même bille dans le liquide. L'appareil d'Höppler est basé sur le principe de cette mesure de la vitesse de déplacement de la bille dans un tube incliné. La bille doit rouler sans glisser. Mais le mécanisme mis en jeu est tout à fait différent du précédent, le liquide devant contourner la bille à mesure qu'elle avance, pour passer derrière elle. Il y a donc, d'une part, roulement de la bille, et, d'autre part, résistance du liquide qui se déplace d'avant en arrière, résistance qui est d'autant plus grande que le liquide est plus visqueux, d'une part, et que l'intervalle entre la bille et la paroi est plus petit au-dessus de la bille, d'autre part. Les mesures sont faciles et précises, mais le calcul du mouvement de la bille étant difficile, l'appareil est gradué empiriquement.

III.7 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Cette constante apparaît par exemple dans la loi de Fourier dont le processus de la conduction de la chaleur est basé sur des observations expérimentales à été proposé par lui en 1807 [III.21]. Dans le milieu cas homogène, la loi de Fourier définit la densité de flux de chaleur φ comme étant proportionnelle au gradient de température local ∇T ,

$$\varphi = -\lambda(T) \cdot \nabla T \quad (3.17) \quad \text{soit :}$$

Ou $-\lambda(T)$ est la conductivité thermique on fonction de la température T qui s'exprime en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température. La conductivité dépend principalement de :

- La nature du matériau,
- la température.

- D'autres paramètres comme l'humidité, la pression interviennent également.

D'un point de vue atomique, la conductivité thermique est liée à deux types de comportements :

- le mouvement des porteurs des charges, électrons ou trous.
- l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre.

La conductivité thermique est donc liée d'une part à la conductivité électrique (mouvement des porteurs de charge) et d'autre part à la structure même du matériau (vibrations des atomes)[III.22]. Mathématiquement, la conductivité thermique λ peut donc s'écrire comme la somme de deux contributions :

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

- λ_e est la contribution des porteurs de charge (électrons ou trous)
- λ_p est la contribution des vibrations des atomes (phonons).

III.7.1 Mesure de la conductivité thermique

La classification la plus naturelle des méthodes de caractérisation de la matière consiste à considérer 3 grands groupes :

- Les méthodes en régime permanent.
- Les méthodes en régime quasi établi.
- Les méthodes en régime variable.

III.7.1.1 Les méthodes en régime permanent

Cette première classe de techniques se caractérise par la mesure simultanée d'un flux de chaleur (constant) traversant l'échantillon et par celle d'une différence de température (fixe) des deux milieux extérieurs. Le modèle et la méthode d'identification sont basés sur un transfert thermique unidirectionnel et stationnaire.

- Les méthodes en régime variable :

Le principe général des méthodes en régime variable consiste à déduire directement la diffusivité de la chaleur dans un matériau soumis à une perturbation thermique contrôlée. La détection s'effectue soit par la mesure de:

- l'émission radiative d'équilibre statique du matériau avec un radiomètre.
- la modification que celle-ci provoque sur le gaz qui environne l'échantillon.
- la température de surface de l'échantillon.

Ces divers phénomènes peuvent être détectés en face avant ou arrière à l'aide de radiomètre infrarouge ou thermocouple et ceci pour des modes d'excitation variés :

- mode modulé (excitation périodique).
- mode transitoire (excitation impulsionnelle).
- mode aléatoire (excitation aléatoire).

La mesure de cette réponse thermique, qui dépend des propriétés optiques et Thermophysiques du matériau permet d'atteindre les caractéristiques thermiques dynamiques du matériau : la diffusivité et/ou l'effusivité. Et ceci avec ou sans contact [III.23].

III.7.1.2 Les méthodes en régime quasi établi

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

III.7.1.2.a. La méthode du fil chaud

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

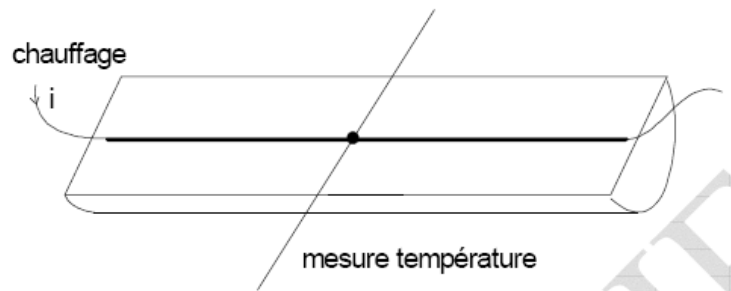


Fig. (3.5) : Principe expérimental du fil chaud

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

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

avec :

ℓ : Longueur du fil .

P_0 : Puissance (constante) du flux

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

III.7.1.2.b. La méthode des sondes

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

troisième géométrie est le plan, méthode du plan chaud, et dans ce cas là, la conductivité sera donnée par la relation :

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

Dans la méthode du plan chaud, le thermogramme en face arrière ressemble à celui du fil chaud, sauf que sur l'axe des abscisses on représente la racine carrée du temps : t . Bien que le principe de la méthode soit établi de façon rigoureuse, quelle que soit la géométrie du milieu, certaines conditions expérimentales sont difficiles à atteindre et à respecter en toute rigueur, on peut en énumérer certaines:

- Difficulté d'avoir un étalonnage précis du fil chaud pour tous les matériaux.
- On mesure une température moyenne du fil qui est sensible aux effets bidimensionnels contrairement à la température ponctuelle au milieu du fil.
- Difficulté d'avoir un alignement parfait des soudures du thermocouple sous peine de mesurer une différence de potentiel due au passage du courant de chauffage.
- Impossibilité d'avoir aux temps longs (partie linéaire) un thermogramme exempt de toute perturbation due au fait que le milieu est forcément limité.

III.8. CONCLUSION

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

Le but de ce chapitre :

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

BIBLIOGRAPHIE

- [III.1] Menczel, J.D., Prime, R.B., 2009. Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. Wiley.
- [III.2] Namita Roy Choudhury.Prajna P De .Naba K Dutta.” Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials” iSmithers Shawbury, Shrewsbury, Shropshire . United Kingdom 2010, Smithers Rapra Technology Ltd.
- [III.3] Pan, W.-P., Judovits, L., 2007. Techniques in Thermal Analysis: Hyphenated Techniques, Thermal Analysis of the Surface, and Fast Rate Analysis. ASTM International.
- [III.4] MC Graw- Hill “Dean’s Analytical Chemistry HandBook Second Edition” USA.2004.
- [III.5] Roger N. Rotheron . « Particulate-Filled Polymer Composites 2nd Edition » Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, United Kingdom . 2003, Rapra Technology Limited .
- [III.6] SIEFFERMANN (G.) et SUSINI (J.) « Appareil d’analyse thermique différentielle réalisa a la Section de Pédologie de I’I.R.CAM. », p.103-109.International Symposium on thermal Analysis - 1965 - Northern polytechnic, London.
- [III.7] « Notice TPA Analyses Thermiques » Travaux pratiques avancés Analyses thermiques Section de physique . S.C. Sandu-2004.
- [III.8] Belamri Zehira. « Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ».Mémoire de Magister. Université Mentouri-Constantine.04/2008.
- [III.9] Sophie Ringuette. « Études des triglycérides *et* de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X ». Mémoire de maître ès-sciences (M. Sc.). de l’Université Laval.Aout 1999.
- [III.10] Lobna Chaabane-Dammak. « Etude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d’ions, modifiées ou non, en présence d’un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures ».Thèse de Doctorat . Université Paris XII – Val de Marne. décembre 2007.
- [III.11] Nadège Bouchonneau. « Étude du Comportement des Systèmes D’isolation Thermique pour les Grandes Profondeurs D’eau ». Thèse de doctorat .Université de FrancheComté.2007.
- [III.12] Djelloul, A.S.B., 2008. Radiométrie photothermique sous excitation aléatoire: application à la mesure de propriétés thermophysiques.
- [III.13] Fabiano cordeiro cavalconti. « Caractérisation thermique de produit de l’état liquide à l’état solide » Thèse de Doctorat. Institut National de science Appliqué de Lyon .2005.

- [III.14] Ahmed Ben Bella BAH. “Caractérisation de Matériaux par Phénomène thermique Transitoire »Thèse de Doctorat. L’Ecole Supérieure Polytechnique. Décembre 1996.
- [III.15] Brillouin, L., 1922. La viscosité des liquides et son interprétation théorique. J. Phys. Radium 3, 326–340.
- [III.16] Gorlier Philippe & Germain Gabriel. « La viscosité et sa mesure ». TIPE 1998.
- [III.17] Instructions d’utilisation -Manuel No. M/98-350 « Viscosimètre Numérique Brookfield Modèle DV-E ». Spécialiste de la mesure et du contrôle de viscosité Brookfield engineering laboratories, INC.240 Cushing Street, Stoughton,USA.
- [III.18] Daniel Huilier. « Introduction à la viscosité dynamique et cinématique ». 26 février 2010.
- [III.19] BOUKHARI Ali. « Etude de L’instabilité Hydrodynamique des Ecoulements Tournants ».Thèse de Magister. Université Mentouri-Constantine.07/2006.
- [III.20] Elise Bourdin, Julie Charmasson, Julien Baglio. « Mesure de viscosités par relaxation d’anisotropie dans un Ferrofluide ». Ecole Normale Supérieure de Cachan Université Pierre et Marie Curie. février 2007.
- [III.21] Erik Ayala-Bribiesca. « Colmatage des Membranes par les Minéraux et les Protéines en Cours D’électrodialyse Conventiennelle ».Mémoire de Maître ès Sciences (M. Sc.). Université Laval QUÉBEC. OCTOBRE 2005.
- [III.22] Association universitaire CIBAC « Techniques d’analyse Aspects Théoriques de la Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (H.P.L.C.) » Département Génie Biologique.Paris.
- [III.23] Nicolas, J., Vassel, J.-L., 1990. Modélisation des échanges thermiques et de la circulation d’air dans un lit bactérien. Revue des sciences de l’eau/Journal of Water Science 3, 303–324.
- [III.24] THERMOCONCEPT « Mesures de Propriétés Thermophysiques de Liquides » Bordeaux.
- [III.25] Fermigier, M., de Gennes, P.-G., 1999. Hydrodynamique physique: problèmes résolus avec rappels de cours. Dunod.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV .1 INTRODUCTION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux applications « thermodynamiques » du stockage d'énergie. Pour l'énergie solaire en particulier, il s'agit de convertir le rayonnement solaire directement en chaleur. Les centrales de production d'électricité par concentration du rayonnement solaire via des réflecteurs de formes diverses et mobiles (suivi du soleil).

L'objectif de cette étude était de faire le point sur les propriétés thermiques de quelques fluides caloporteurs (les huiles synthétiques, les sels fondus, et l'eau) avec une proposition de nouveaux fluides qui sont les liquides ioniques .

De plus, et propose de l'énergie solaire nous allons nous concentrer sur l'énergie solaire thermique, car c'est dans ce type de conversion d'énergie solaire que le problème du stockage de chaleur se pose. Dans le procédé de conversion photovoltaïque (PV) de l'énergie solaire l'énergie est convertie en électricité et stockée dans les batteries.

Cependant, l'inconvénient majeur de l'énergie solaire est qu'il s'agit d'une source intermittente (nuit, soleil occulté par les nuages) et qui est parfois en inadéquation avec les besoins d'un point de vue spatial, temporel, en puissance ou en température. La solution est donc de stocker la chaleur produite par l'énergie solaire (thermique) pour répondre aux besoins énergétiques au moment et à l'endroit où ceux-ci se manifestent.

IV.2 PROCEDE SOLAIRE CONCENTRE

L'énergie solaire possède des caractéristiques spécifiques : elle est intermittente (jour/nuit), aléatoire (orages ou passage des nuages), et elle présente aussi un caractère dilué et décalé par rapport à la demande.

Les techniques de concentration peuvent résoudre le problème de la dilution tandis que les niveaux de concentration permettent de répondre au problème de demande. Les procédés

solaires concentrés sont utilisés pour la production de l'électricité. Les procédés solaires concentrés se distinguent par leurs températures de fonctionnement et donc par leurs rendements. Un système de concentration présente plusieurs avantages:

- Il augmente les températures de travail en concentrant l'énergie solaire sur des cibles de tailles réduites
- Il diminue les pertes et donc augmente le rendement Dans les procédés concentrés, le capteur ne reçoit pas directement l'énergie solaire.

L'énergie solaire est collectée par une surface de taille très importante tandis que la taille de l'absorbeur est réduite et par conséquent ses pertes aussi. La concentration C est définie par l'expression :

$$C = \frac{S_{collectrice}}{S_{absorbeur}}$$

Pour chaque niveau de concentration il existe une technologie appropriée : les collecteurs cylindro-paraboliques, les paraboles Stirling et les centrales à tour.

IV.3 CAPTEUR CYLINDRO-PARABOLIQUE

Ces capteurs à concentration utilisent des réflecteurs à composantes paraboliques pour orienter et concentrer l'énergie solaire vers un absorbeur de type tube cylindrique. Ce tube est situé au foyer de concentration du capteur tel qu'on le montre sur la Figure 2-5.

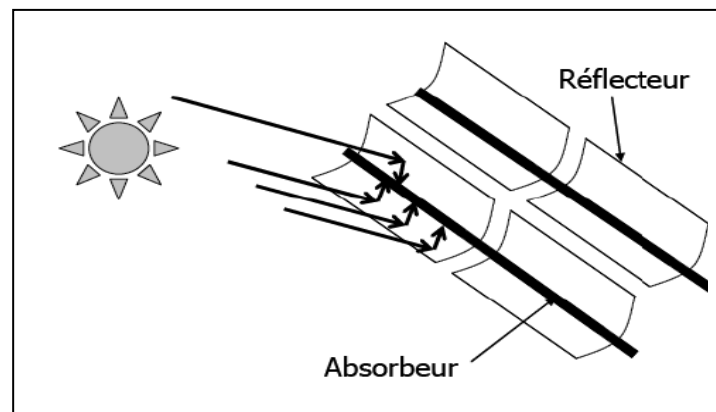
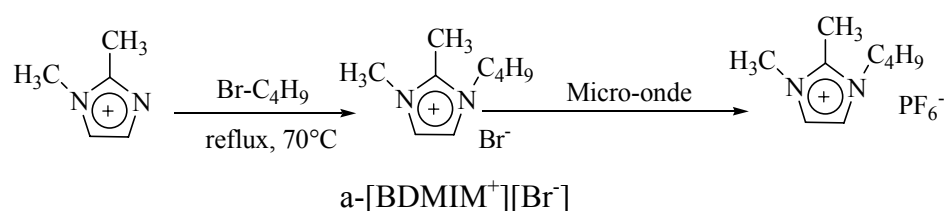


Fig (4.1) : Principe de fonctionnement du capteur cylindro-paraboliques.

Ces capteurs sont utilisés pour la production d'électricité par la génération de vapeur avec une température inférieure à 400°C. Le facteur de concentration n'est donc pas très élevé ($8 < C < 80$). La concentration des rayons sur l'absorbeur situés sur l'axe focal du capteur permet l'augmentation de la température du fluide de travail.

IV.4 DEFINITION DES ECHANTIONS

IV.4.1 [BDMIM⁺][BF₄⁻]



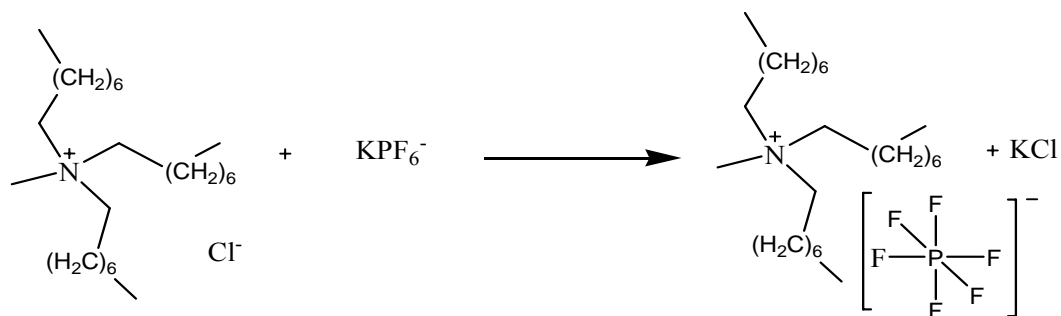
Le mode opératoire est identique à celui de la méthode citée en avant. Dans ce cas, le 1,2-diméthylimidazolium (6.75, 72.81 mmol) et le bromobutane (9.87 ml, 91.95 mmol), sont portés à reflux pendant quatre heures sous atmosphère inerte, on obtient un produit sous la forme d'un liquide jaune clair avec un rendement de 91%.

b-[BDMIM⁺][BF₄⁻]

Le [BDMIM⁺][Br⁻] (2.30 g, 10.08 mmol) est réduit en petits grains à l'aide d'une spatule. Dans une fiole, le tétrafluoroborate d'ammonium (1.04 g, 9.91 mmol) est le [BDMIM⁺][Br⁻] sont mélangés. La poudre est irradiée à 90 watts pendant 30 secondes. Un liquide marron et un précipité blanc se forment. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré pour éliminer le précipité. Le liquide ionique est obtenu quantitativement.

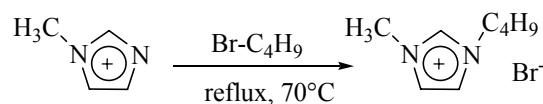
IV.4.2 [l'aliquat366⁺][PF₆⁻] (C₂₅H₅₄N⁺)(PF₆⁻)

Ce composé est préparé selon la réaction suivante



chlorure de (tricaprylméthylammonium) $[\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+][\text{Cl}^-]$ (3.79 g, 0.0094 mol) est dissous dans 5 mL d'acétone et potassium hexafluorophosphate (1.84 g, 0.01 mol) est dissous dans 10 mL d'acétone. Après avoir mélangé les deux solutions sous agitation magnétique pendant 20 minutes à température ambiante, deux phases se séparent : la phase supérieure est constituée du IL $(\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+)(\text{PF}_6^-)$, la phase inférieure est le sel KCl. Après séparation, le liquide ionique est séparé à l'aide d'une seringue de la phase aqueuse après 30 secondes de centrifugation, La solution obtenue est ensuite évaporée sous vide au rotavapor et le produit se présente sous la forme d'un précipité blanc; après on le dissous de nouveau dans 5 mL d'acétone est évaporée sous vide au rotavapor; en présence de 5 mL .

IV.4.3 $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$



On fait réagir un équivalent de 1-méthylimidazole (6.79 ml, 85.26 mmol) avec 1,1 équivalent de bromobutane (9.87 ml, 89.03 mmol). La réaction se fait à 70 °C pendant environ 6 h. On obtient alors une solution impure, visqueuse et jaunâtre de $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$. La solution cristallise sous forme de cristaux blancs qui sont ensuite lavés à l'acétate d'éthyl de nombreuses fois pour enlever les impuretés, dans lequel $[\text{BMIM}^+][\text{Br}^-]$ est insoluble, puis filtrés sur Büchner. L'acétate d'éthyl peut être enlevé en chauffant sous vide à 70 °C pendant environ une heure. Le sel se présente sous la forme d'une huile jaune claire, très hygroscopique avec un rendement de 90 %. Il est transféré immédiatement puis conservé en dessiccateur.

IV.5 MEASURES DE DSC

IV.5.1 LE LIQUIDE IONIQUE : [HMMIM⁺][NTf₂⁻]

La température ambiante à 350°C avec vitesse de chauffage 10°C/min .

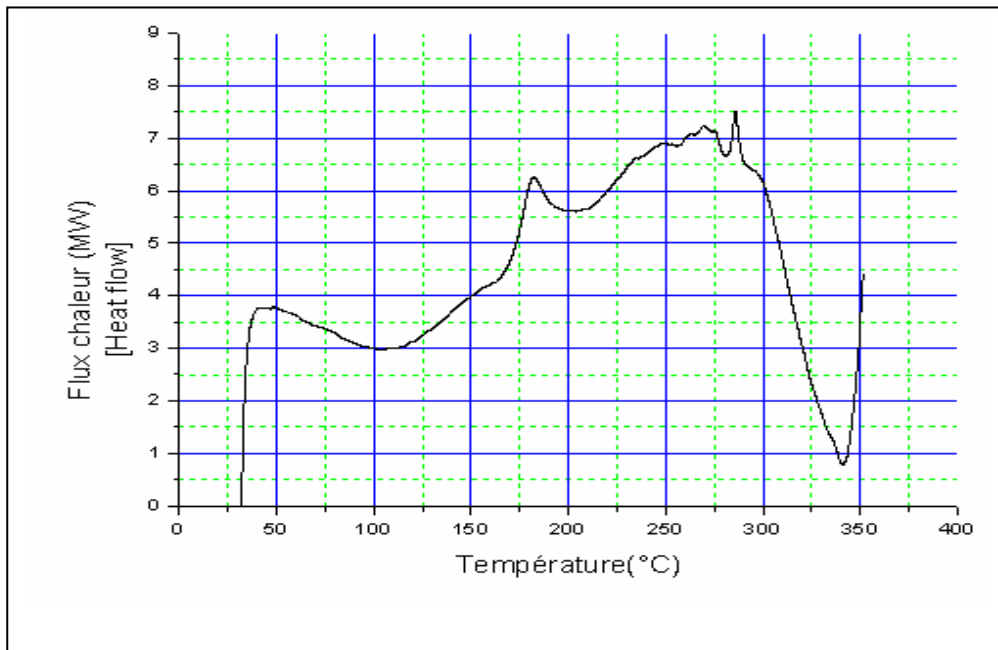


Fig (4.2) : la courbe d'analyse thermique parla DSC de [HMMIM⁺][NTf₂⁻]

l'application de la DSC :

- identification de liquide à le thermogramme (base donnée)
- mesure de température caractéristique T_c (onset)
- mesure de capacité calorifique C_p avec la trace de pente de thermogramme
- mesure de chaleur de changement d'état ΔH (air de la déflexion)
- la température de vitreuse (T_g)
- la température de fusion (T_f)
- la température de décomposition (T_{déc})
- réaction chimique (la stabilité thermique)

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

- la vitesse de chauffage :

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

- Grandeur de mesurée :

- Grandeurs recherchées :

Capacité calorifique Cp et l'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état

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

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

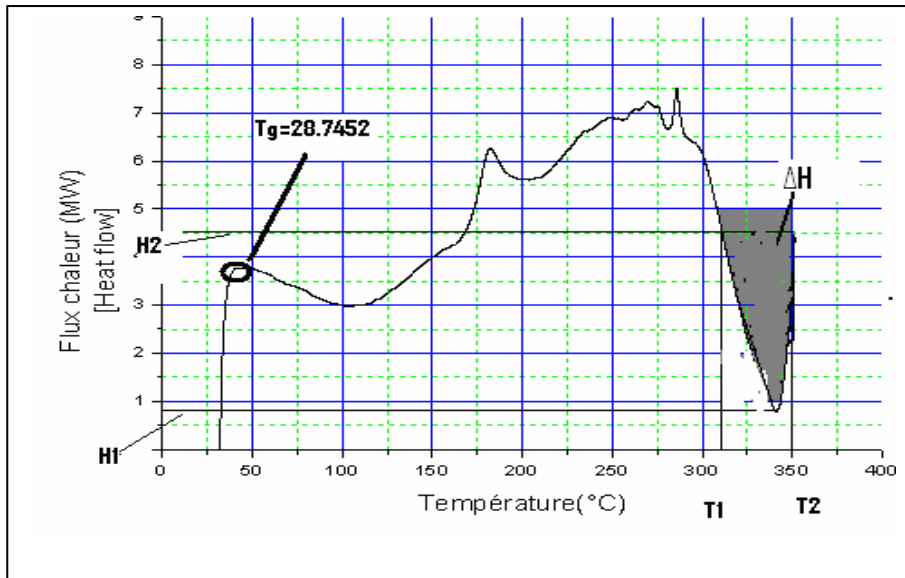


Fig (4.3) : l'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [HMMIM⁺][NTf⁻²]

- la température de la transition vitreuse Tg = 28.7452 °C
- La température décomposition de liquide T_{dec} = 339.6981°C
- L'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état ΔH=52.78mcal.

IV.5.2 LE LIQUIDE IONIQUE : [MPrPI]⁺[NTf₂]⁻

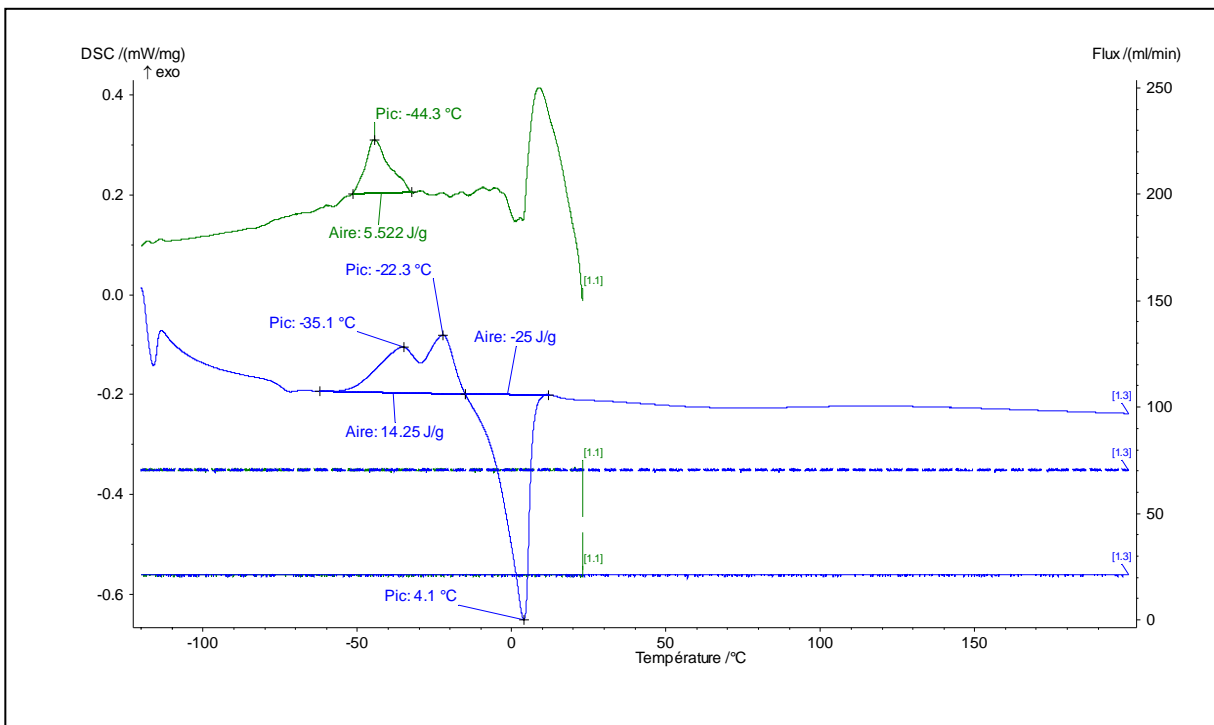


Fig (4.4) : la courbe d'analyse thermique parla DSC de [MPrPI]⁺[NTf₂]⁻

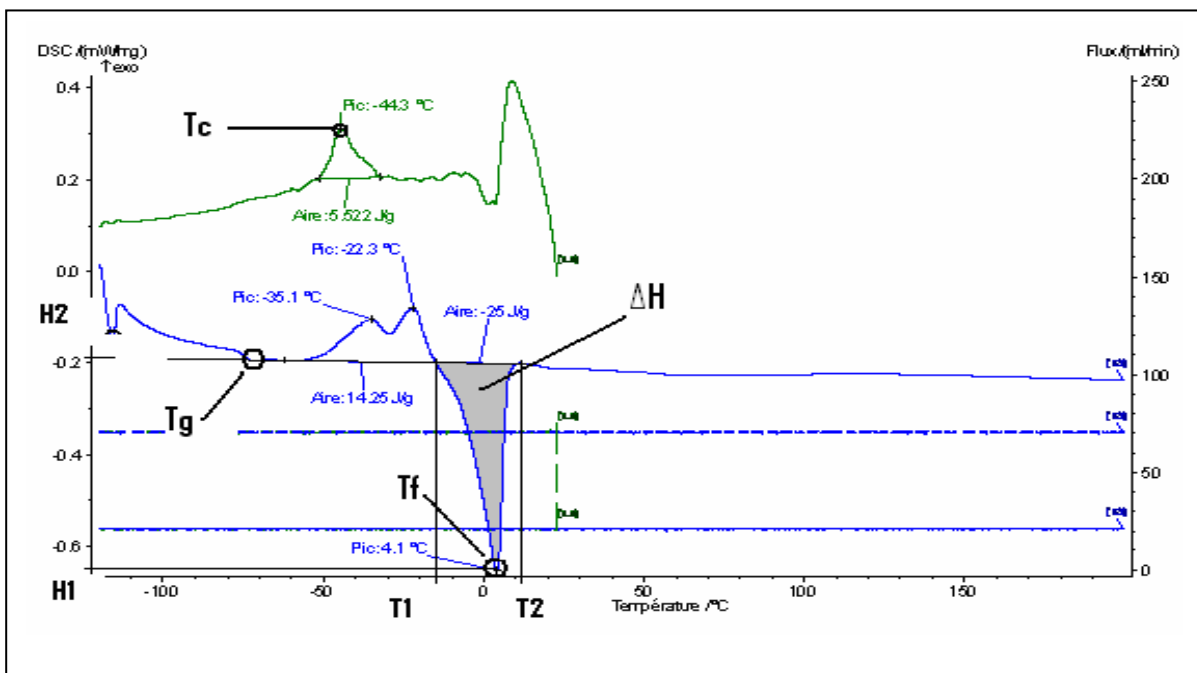


Fig (4.5) : L'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de [MPrPI]⁺[NTf₂]⁻

- la température de la transition de vitreuse $T_g = -70^\circ \text{C}$
- la température de cristallisation $T_c = -44.3^\circ \text{C}$

- la température de fusion $T_f = 4.1^\circ\text{C}$

IV.5.3 LE LIQUIDE IONIQUE : $[\text{l'aliquat366}^+][\text{PF}_6^-] (\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+)(\text{PF}_6^-)$

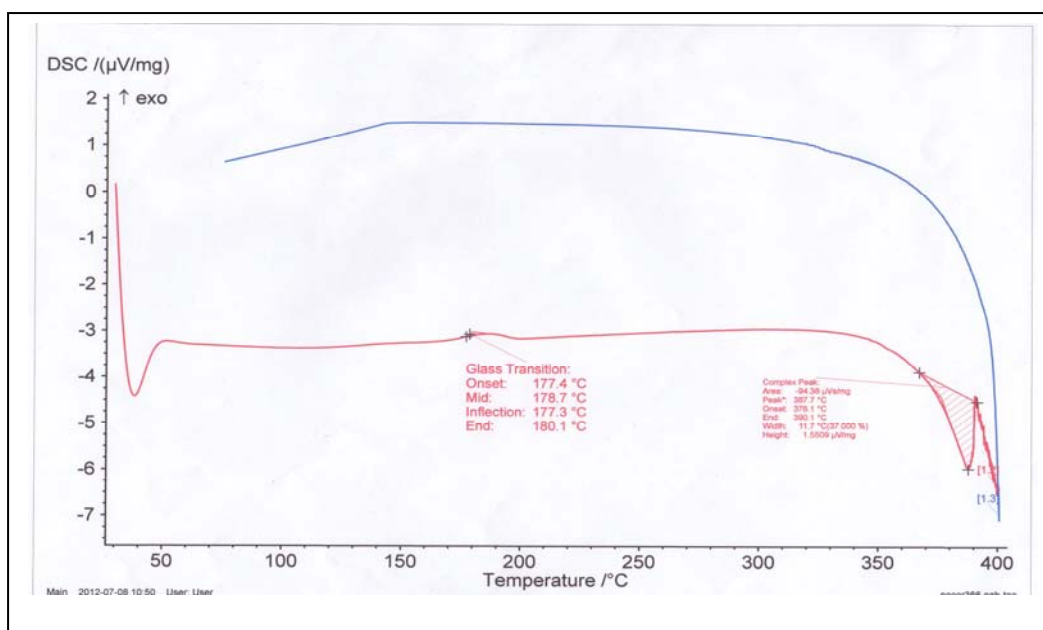
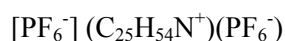


Fig (4.6) : L'application sur la courbe d'analyse thermique (DSC) de $[\text{l'aliquat366}^+]$



- la température de la transition vitreuse $T_g = 178.7^\circ\text{C}$
- La température décomposition de liquide $T_{\text{dec}} = 387.7^\circ\text{C}$
- L'Enthalpie (chaleur latente) de changement d'état $\Delta H = 94.38 \mu\text{Vs/mg}$

IV.6 MEASURES DE VISCOSITÉ

IV.6.1 OBJECTIFS

Se familiariser avec l'utilisation du viscosimètre de Ubbelohde (Capillaire) en réalisant des mesures de viscosité d'échantillons des liquides ioniques à différentes concentration des solution à température 25°C .

IV.6.2 TECHNIQUES DE MESURES DE VISCOSITES

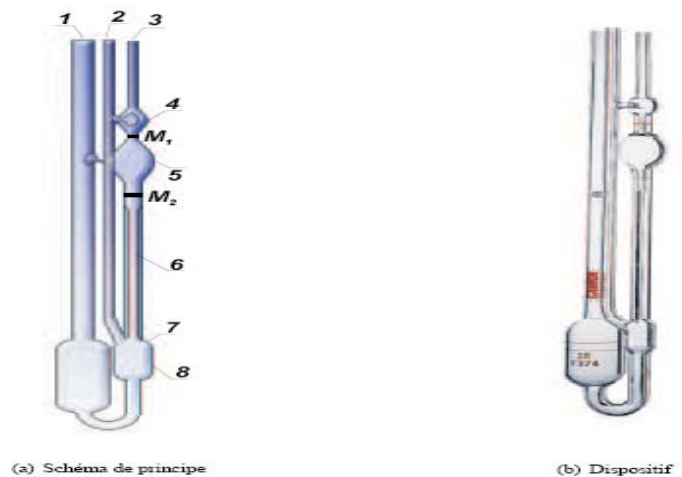
On mesure la durée d'écoulement ΔT d'un volume V de liquide à travers un tube capillaire. La constante K de l'appareil est donnée par le constructeur du viscosimètre. Si cette

donnée est manquante, il est possible de la déterminer préalablement à l'aide d'un fluide dont la viscosité est connue.

IV.6.3 DESCRIPTION DU VISCOSIMETRE DE UBBELOHDE

Le viscosimètre est constitué principalement de trois parties tubulaires (1, 2 et 3), du tube capillaire (6) avec la sphère de mesure (5), de la sphère des avant coulants (4) et du vase à niveau (8). Au dessus et en dessous de la sphère de mesure (5), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimées sur le tube (3). Ces marques définissent le volume de contrôle pour les expériences. Le tube capillaire (6) se termine par la calotte sphérique (7) du vase à niveau (8). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous la forme d'un mince film liquide.

Fig (4.2) Viscosimètre de Ubbelohde



IV.6.4 PROCEDURE EXPERIMENTALE

- viscosimètre de Ubbelohde (Capillaire),
- un chronomètre,
- un bain thermostaté

Le liquide ionique présente dans les viscosimètres est un solvant (Acétone) dont vous avez à déterminer les caractéristiques de viscosité (le temps d'écoulement) .

IV.6.4.1 LE LIQUIDE IONIQUE [BDMIM⁺][Br⁻]

On prépare une solution S₁ de [BDMIM⁺][Br⁻] de concentration C₁ = 1.979×10⁻² g/ml .

A partir de cette solution "mère" S₁, on fabrique des solutions "filles" S₂, S₃, S₄, S₅ et S₆ en procédant de la manière suivante : on prélève un volume de solution S₁ que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50ml et on complète ce volume à 20ml avec du solvant(Acétone) .

On mesure ensuite pour chacune de ces solutions la durée d'écoulement dans un tube viscosimétrique . On obtient les résultats suivants :

Solution	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Concentration (g/ml)	1.9×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³	7.9×10 ⁻³	11.8×10 ⁻³	15.8×10 ⁻³
Durée(s) moyenne (s)	368.75	371.48	376.60	380.73	383.96
Viscosité spécifique (η _{sp})	1.05×10 ⁻²	1.80×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	4.33×10 ⁻²	5.22×10 ⁻²
Viscosité réduite (η _{red})	5.538	4.615	4.050	3.669	3.303

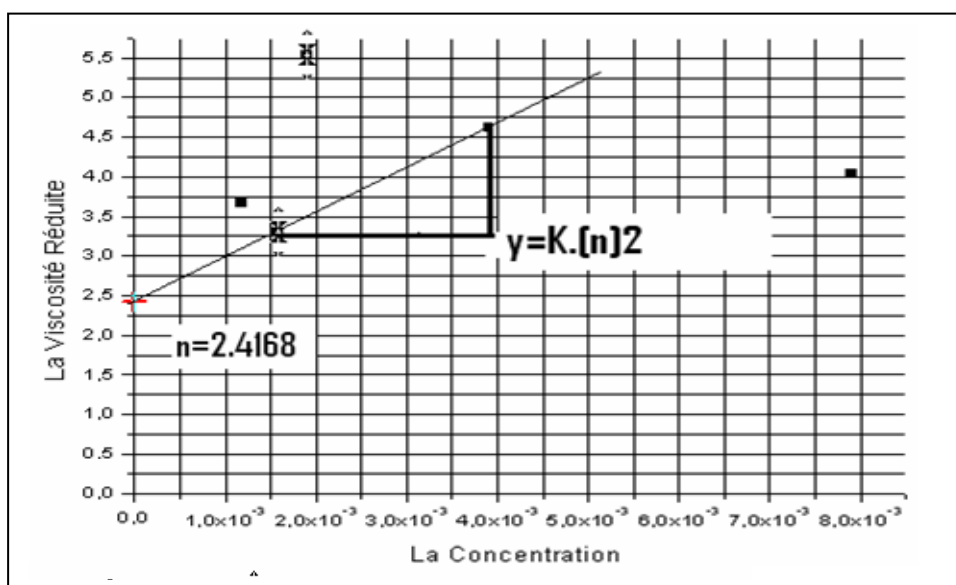


Fig (4.7): La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du liquide ionique [BDMIM⁺][BF₄⁻] fonction de la concentration.

V.6.4.2 LE LIQUIDE IONIQUE [l'aliquat 366+][PF₆⁻] (C₂₅H₅₄N⁺)(PF₆⁻)

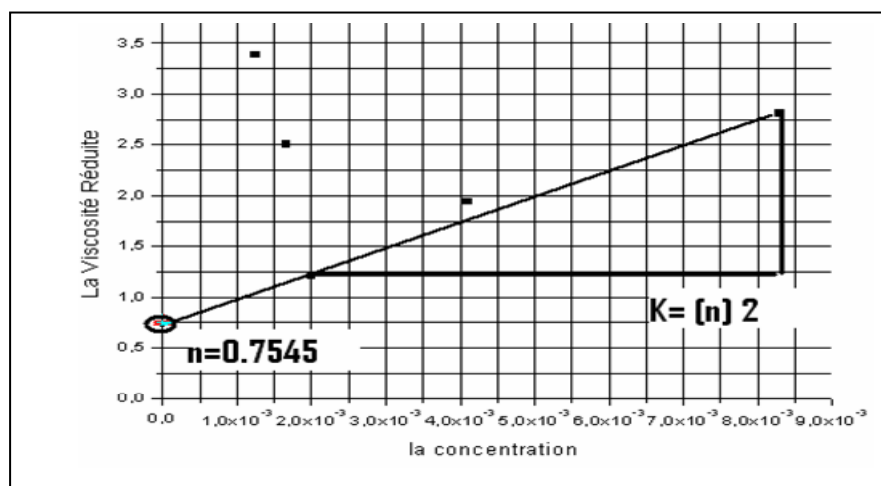
On prépare une solution S₁ de (C₂₅H₅₄N⁺)(PF₆⁻) de concentration C₁ = 2.0864×10⁻² g/ml .

A partir de cette solution "mère" S_1 , on fabrique des solutions "filles" S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_6 en procédant de la manière suivante : on prélève un volume de solution S_1 que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50ml et on complète ce volume à 20ml avec du solvant(Acétone) .

On mesure ensuite pour chacune de ces solutions la durée d'écoulement dans un tube viscosimétrique.

On obtient les résultats suivants :

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
Concentration (g/ml)	2×10^{-3}	4.1×10^{-3}	8.3×10^{-3}	12.5×10^{-3}	16.6×10^{-3}
Durée(s) moyenne (s)	365.79	367.82	373.42	380.38	380.16
Viscosité spécifique (η_{sp})	2.41×10^{-3}	7.97×10^{-3}	23.3×10^{-3}	42.3×10^{-3}	41.7×10^{-3}
Viscosité réduite (η_{red})	1.2058	1.9450	2.8097	3.3865	2.5037



fig(4.8) : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du liquide ionique $(C_{25}H_{54}N^+)(PF_6^-)$ fonction de la concentration.

IV.6.4.3 LE LIQUIDE IONIQUE $[BMIM^+][Br^-]$

On prépare une solution S_1 de $[BMIM^+][Br^-]$ de concentration $C_1 = 2.0158 \times 10^{-2}$ g/ml .

A partir de cette solution "mère" S_1 , on fabrique des solutions "filles" S_2 , S_3 , S_4 , S_5 et S_6 en procédant de la manière suivante : on prélève un volume de solution S_1 que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50ml et on complète ce volume à 20ml avec du solvant(Acétone) .

On mesure ensuite pour chacune de ces solutions la durée d'écoulement dans un tube viscosimétrique.

On obtient les résultats suivants :

Solution	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Concentration (g/ml)	2.01×10^{-3}	4.03×10^{-3}	8.06×10^{-3}	12.1×10^{-3}	16.1×10^{-3}
Durée(s)moyenne (s)	988.65	2763.88	914.5	949.65	1018.005
Viscosité spécifique (η_{sp})	1.39×10^{-1}	2.18	5.34×10^{-2}	9.39×10^{-2}	1.72×10^{-1}
Viscosité réduite (η_{red})	69.154	540.94	6.62	7.76	10.68

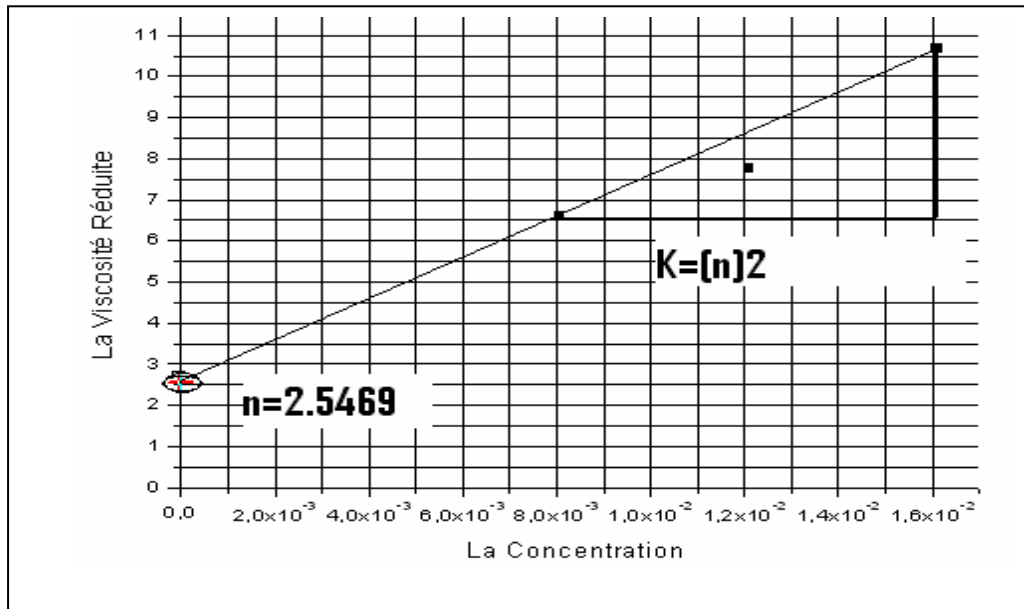


Fig (4.9) : La variation de la viscosité spécifique réduite (η_{sp}/C) du liquide ionique $[BMIM^+][Br^-]$ fonction de la concentration

IV.6 COMPARAISON AVEC LES AUTRES FLUIDES CALOPORTEURS

Le choix du fluide caloporteur détermine la température maximale admissible, oriente le choix de la technologie et des matériaux du récepteur et conditionne la possibilité et la commodité du stockage.

Les usages à plus haute température imposent des fluides caloporteurs de type sels fondus voire métaux liquides dont la mise en œuvre reste délicate malgré des propriétés physiques particulièrement favorables.

Pour des procédés fonctionnant jusqu'à des températures de 350 °C, les fluides organiques sous forme d'huile minérale ou synthétique peuvent trouver de larges Applications.

IV.6.1 DIVERS FLUIDES CALOPORTEURS

IV.6.1.1 EAU

Fluide caloporteur	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Conductivité thermique W/m.K	Viscosité A 25°C,mPa S
Eau	-	-	0.686	une faible viscosité (0,001 Pa · s à 20 °C)

Tableau (4.1) : les propriétés physicochimique de l'eau

L'eau peut se présenter, comme fluide caloporteur, sous ses deux phases : liquide et vapeur. Sous forme liquide, compte tenu de ses propriétés, l'eau constitue un excellent caloporteur que nous utiliserons comme fluide de référence dans les comparaisons.

Son usage, à l'état pur, est limité à des températures supérieures à 100 °C et inférieures à 300 °C, compte tenu des pressions importantes de saturation et des coûts induits pour l'installation que ces températures élevées engendrent.

Parmi les caractéristiques thermo physiques remarquables de l'eau : En phase liquide, l'eau présente une forte conductivité thermique (supérieure à 0,686 W/(m · K)), avec une faible viscosité (0,001 Pa · s à 20 °C)

IV.6.1.2 LES HUILES THERMIQUES SYNTHETIQUES

Fluide caloporteur (les huiles thermiques)	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Conductivité thermique W/m.K	Viscosité A 20°C,mPa S
- THERMINOL66	-	380	0.0841	0.125820
- JARYTHERM BT06	-	380	0.085	0.005595
- SYLTHERM 800	-	400	0.0635	0.007 à 40°C

Tableau (4.2) : les propriétés physicochimique des l'huiles thermique

Les huiles thermiques peuvent garder leur phase liquide jusqu'à 300°C, et elles peuvent être utilisées comme moyen de stockages thermique, mais leurs applications sont limitées tel que :

- ❖ la température de la décomposition est basse
- ❖ la densité est basse
- ❖ inflammable
- ❖ la haute pression de la vapeur
- ❖ la nocivité
- ❖ même la stabilité chimique est basse

Les huiles thermiques (THERMINOL66 ;JARYTHERM BT06 ;SYLTHERM 800) présente une fort conductivité thermique à basse température, à la température $T=70^{\circ}\text{C}$ la conductivité $\lambda=0.1152$ (W/m.K) , mais quand la température augmente la conductivité réduite .

On remarque que la viscosité des huiles thermiques réduit avec l'augmentation de la température.

IV.6.1.3 LES SELS FONDUS

Un mélange de 40 % de nitrite de sodium (NaNO_2) , de 53 % de nitrate de potassium (KNO_3) et de 7 % de nitrate de sodium (NaNO_3) . Ce mélange, que l'on désigne par **HTS1**

(HTS : Heat Transfer Salt) .

Un mélange de 45 % NaNO_2 et 55 % de KNO_3 désigné par **HTS2**.

Fluide caloporteur (les sels fondus)	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Conductivité thermique W/m.K	Viscosité cinématique A 150 °Cm ² /S
- H.T.S	150	550	0.3	2.5×10^{-6}

Tableau (4.3) : les propriétés physicochimique des sels fondus

Les sels fondus présentent comme avantage majeur par rapport aux fluides organiques d'atteindre des niveaux de température supérieurs à 500 °C, les sels fondus présentent aussi quelques limites qu'il est nécessaire de rappeler :

- ❖ lors de la fusion du sel, une expansion importante peut être notée : cela impose des précautions quant au démarrage des installations et des règles strictes quant à leur conception, en particulier, la mise en place impérative de vases d'expansion ;
- ❖ certains gaz comme le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau peuvent être dissous dans ces sels et former des carbonates et des hydroxydes insolubles.

Pour éviter ces effets, il est indispensable d'utiliser des gaz inertes (azote, par exemple) pour remplir les vases d'expansion et éviter tout contact entre les niveaux libres de sels et l'atmosphère ambiante ;

- ❖ à haute température (> 400 °C), ces sels sont corrosifs et il est nécessaire d'utiliser, pour les éléments de tuyauteries et les organes mis en contact avec ces fluides, des aciers au chrome ou des aciers austénitiques au chrome nickel ;
- ❖ des réactions peuvent se produire avec certains polymères et amener au dégagement d'oxyde de carbone ou d'azote toxique. Une ventilation suffisante doit donc être prévue pour de telles éventualités.

Par ailleurs, ils sont actuellement les meilleurs fluides de stockage de la chaleur solaire à haute température car ne présentent pas de caractères toxiques ni d'inflammabilité, mais a nécessité l'approfondissement de certains problèmes la dégradation, corrosion et le système solaire doit être toujours prés chauffé et l'oxydation.

IV.6.1.4 LES LIQUIDES IONIQUES

Fluide caloporteur (les liquides ioniques)	Température de fusion °C	Température de décomposition °C	Enthalpie	Viscosité cP
- [HMMIM ⁺][NTf ₂ ⁻]	-	339.69	52.78	60
- [MPrPI] ⁺ [NTf ₂] ⁻	4.1	-	-	-
- [l'aliquat366 ⁺][PF ₆ ⁻] (C ₂₅ H ₅₄ N ⁺)(PF ₆)	-	387.7	94.38	257

Tableau (4.4) : les propriétés physicochimique des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour l'application solaire. Ont une stabilité chimique et thermique élevée.

Mais le principal désavantage des liquides ioniques est leur haute viscosité qui est très élevée à d'autres solvants ou bien les sels fondus.

IV.7 CONCLUSION

Les principaux fluides caloporteurs utilisés dans les énergies solaires sont les huiles thermiques, les sels fondus, l'eau et la vapeur d'eau caractérisés par un médiocre pouvoir caloporteur : toutefois, leur grande disponibilité pour certains et leurs applications à très haute température pour d'autres en font des fluides couramment utilisés dans les procédés solaires.

Pour les énergies solaires fonctionnant jusqu'à des températures de 400 °C, les huiles thermiques sous forme d'huile minérale ou synthétique peuvent trouver de larges applications.

Les usages à plus haute température imposent des fluides caloporteurs de type sels fondus dont la mise en œuvre reste délicate malgré des propriétés physiques particulièrement favorables.

Nous considérons les liquides ioniques comme une large gamme à l'état liquide alors ces liquides présentent des propriétés spécifiques du fait de leur composition (stabilité thermique ; bonne conductivité électrique ; haute conductivité thermique) pour l'usage solaire.

Conclusion générale

Mon travail de thèse concernait l'étude du rôle spécifique des liquides ioniques comme un fluide caloporteur ou un fluide du transfert de la chaleur dans un système solaire. En effet, il ressort des différentes propriétés thermiques obtenues qu'ils peuvent être utilisés dans un concentrateur solaire.

Nous avons comparé les liquides ioniques avec d'autres fluides caloporteurs qui sont principalement des huiles thermiques, l'eau et les sels fondus caractérisés par un médiocre pouvoir caloporteur, toutefois, leur grande disponibilité pour certains et leurs applications à très haute température pour d'autres en font des fluides couramment utilisés dans les procédés solaire.

L'eau peut se présenter, comme fluide caloporteur, sous ses deux phases : liquide et vapeur. Sous forme liquide, compte tenu de ses propriétés, elle constitue un excellent caloporteur que nous utiliserons comme fluide de référence dans les comparaisons.

Son usage est limité à des températures supérieures à 100°C et inférieures à 300 °C, compte tenu des pressions importantes de saturation et qui peuvent poser des problèmes dans le système.

Les huiles thermique peuvent garder leur phase liquide jusqu'à 300 °C, et elles peuvent être utilisées comme moyens de stockage thermique et fluides du transfert de la chaleur, mais leurs applications sont limitées à cause de:

- la température de décomposition basse,
- la densité basse,
- l'inflammabilité,
- la haute pression de vapeur,
- la nocivité,
- la faible stabilité chimique.

les sels fondus ont été proposés comme fluides caloporteurs pour les hautes températures, entre 250 °C et 1000° C mais le problème qui se pose est que le système d'échange de chaleur doit être préchauffé pour s'assurer que les sels fondus soient toujours à l'état liquide. Quand la température n'est pas assez élevée, ces sels fondus restent à l'état de gel et ceci pose des problèmes de fonctionnement du système.

D'après l'étude menée, on peut considérer que les liquides ioniques comparés à d'autres fluides caloporteurs présentent beaucoup d'avantages grâce à leurs propriétés spécifiques qui se résument aux points suivants:

- large gamme de température de l'état liquide.
- Chaleur spécifique élevée
- Stabilité thermique et chimique
- Pression de vapeur est négligeable

L'étude dans ce domaine doit être approfondie afin de trouver le meilleur liquide ionique qui répond à des besoins précis dans des applications liées à l'énergie solaire.

PERSPECTIVES

D'après l'étude faite dans le présent travail, on a mis en évidence les propriétés physicochimiques de quelques liquides ioniques synthétisés dans laboratoire de synthèse et catalyse à l'université de Ibn khaldoun Tiaret. Cependant l'application des résultats obtenus nécessite des études complémentaires portant sur :

- L'étude thermique (refroidissement et chauffage) .
- L'étude de la relation structure et propriétés du liquide ionique..
- Détermination de l'influence des différentes conditions extérieures (humidité, température, ensoleillement).
- Mélange de différents liquides ioniques afin d'obtenir de nouvelles propriétés.

ANNEXE I : Caractéristiques Physiques Des Fluides Thermiques

EAU		WATER		H ₂ O		M : 18,0153			
				Température de fusion :		0°C freezing point			
				Température d'ébullition (1atm) :		100°C boiling point (1 atm)			
température θ temperature	masse volum. ρ density	chaleur spécifique C_p specific heat		viscosité dynamique μ dynamic viscosity		conductivité thermique λ thermal conductivity		pression de vapeur P_s vapor pressure	
°C	kg/m ³	J/kg.K	kcal/kg.°C	Pa.s	kg/m.h	W/m.K	kcal/h.m.°C	Pa (abs)	bar(rel.) barg
1	1000	4226	1,010	0,001655	5,958	0,569	0,489	656	
5	1000	4216	1,007	0,001484	5,341	0,576	0,495	872	
10	1000	4206	1,005	0,001302	4,687	0,584	0,502	1227	
15	999	4198	1,003	0,001150	4,139	0,592	0,509	1705	
20	998	4191	1,001	0,001021	3,677	0,599	0,515	2339	-0,99
25	997	4186	1,000	0,000913	3,285	0,607	0,522	3170	-0,98
30	996	4182	0,999	0,000820	2,951	0,613	0,528	4248	-0,97
35	994	4180	0,999	0,000740	2,664	0,620	0,533	5630	-0,96
40	992	4178	0,998	0,000671	2,416	0,626	0,539	7386	-0,94
45	990	4178	0,998	0,000611	2,201	0,632	0,544	9596	-0,92
50	988	4178	0,998	0,000560	2,014	0,638	0,548	12352	-0,89
55	986	4180	0,999	0,000514	1,851	0,643	0,553	15760	-0,86
60	985	4182	0,999	0,000474	1,707	0,648	0,557	19940	-0,81
65	984	4185	1,000	0,000439	1,580	0,653	0,561	25030	-0,76
70	983	4188	1,001	0,000408	1,468	0,657	0,565	31181	-0,70
75	981	4193	1,002	0,000380	1,368	0,661	0,569	38564	-0,63
80	980	4197	1,003	0,000355	1,279	0,665	0,572	47368	-0,54
85	978	4203	1,004	0,000333	1,200	0,668	0,575	57802	-0,44
90	977	4208	1,005	0,000313	1,128	0,671	0,577	70092	-0,31
95	975	4214	1,007	0,000296	1,064	0,674	0,580	84488	-0,17
100	973	4221	1,008	0,000279	1,006	0,677	0,582	101261	0,00
105	972	4228	1,010	0,000265	0,954	0,679	0,584	120701	0,19
110	970	4235	1,012	0,000252	0,906	0,681	0,586	143124	0,42
115	969	4243	1,014	0,000240	0,863	0,682	0,587	168865	0,68
120	967	4251	1,016	0,000229	0,823	0,684	0,588	198285	0,97
125	965	4260	1,018	0,000219	0,787	0,685	0,589	231766	1,30
130	963	4269	1,020	0,000209	0,754	0,686	0,590	269713	1,68
135	962	4279	1,022	0,000201	0,724	0,686	0,590	312556	2,11
140	960	4289	1,025	0,000193	0,696	0,686	0,590	360745	2,59
145	958	4300	1,027	0,000186	0,670	0,686	0,590	414757	3,13
150	956	4312	1,030	0,000179	0,646	0,686	0,590	475089	3,74
155	954	4324	1,033	0,000173	0,624	0,685	0,589	542262	4,41
160	952	4338	1,036	0,000168	0,604	0,684	0,588	616819	5,15
165	950	4352	1,040	0,000162	0,585	0,683	0,587	699326	5,98
170	948	4367	1,043	0,000158	0,567	0,681	0,586	790372	6,89
175	946	4383	1,047	0,000153	0,551	0,679	0,584	890566	7,89
180	944	4401	1,051	0,000149	0,535	0,677	0,582	1000541	8,99
185	942	4419	1,056	0,000145	0,521	0,675	0,580	1120949	10,20
190	940	4440	1,061	0,000141	0,507	0,672	0,578	1252468	11,51
195	938	4462	1,066	0,000137	0,495	0,669	0,576	1395791	12,94
200	935	4485	1,072	0,000134	0,483	0,666	0,573	1551638	14,50
205	933	4511	1,078	0,000131	0,471	0,662	0,570	1720747	16,19
210	931	4538	1,084	0,000128	0,460	0,659	0,567	1903877	18,03
215	928	4568	1,091	0,000125	0,450	0,655	0,563	2101810	20,00

ANNEXE II :
Caractéristiques Physiques Des Fluides Thermiques

THERMINOL 66

d'après les données de la société **MONSANTO**
from **MONSANTO** data

température θ temperature	masse volum. ρ density	chaleur spécifique C_p specific heat		viscosité dynamique μ dynamic viscosity		conductivité thermique λ thermal conductivity		pression de vapeur P_s vapor pressure	
°C	kg/m ³	J/kg.K	kcal/kg.°C	Pa.s	kg/m.h	W/m.K	kcal/h.m.°C	Pa (abs)	bar(rel.) barg
0	1021	1496	0,357	1,238319	4457,949	0,1183	0,1017		
10	1014	1529	0,365	0,337435	1214,766	0,1179	0,1014		
20	1008	1563	0,373	0,125820	452,950	0,1176	0,1011		
30	1002	1596	0,381	0,057985	208,747	0,1172	0,1008		
40	996	1630	0,389	0,031043	111,753	0,1167	0,1004		
50	989	1664	0,398	0,018548	66,773	0,1163	0,1000		
60	983	1698	0,406	0,012041	43,346	0,1158	0,0996		
70	976	1732	0,414	0,008334	30,002	0,1152	0,0991		
80	969	1767	0,422	0,006068	21,843	0,1147	0,0986		
90	963	1801	0,430	0,004601	16,562	0,1141	0,0981		
100	956	1836	0,439	0,003606	12,981	0,1135	0,0976		
110	949	1871	0,447	0,002904	10,456	0,1128	0,0971		
120	942	1906	0,455	0,002393	8,616	0,1122	0,0965	118	
130	935	1942	0,464	0,002010	7,238	0,1115	0,0959	180	
140	928	1977	0,472	0,001717	6,180	0,1107	0,0952	270	
150	921	2013	0,481	0,001487	5,352	0,1100	0,0946	397	
160	914	2049	0,490	0,001303	4,691	0,1092	0,0939	576	
170	907	2085	0,498	0,001154	4,155	0,1083	0,0932	823	
180	900	2121	0,507	0,001032	3,715	0,1075	0,0925	1159	
190	892	2158	0,516	0,000930	3,348	0,1066	0,0917	1612	
200	885	2194	0,524	0,000844	3,039	0,1057	0,0909	2215	-0,99
210	877	2231	0,533	0,000771	2,776	0,1047	0,0901	3009	-0,98
220	870	2268	0,542	0,000709	2,551	0,1038	0,0893	4043	-0,97
230	862	2305	0,551	0,000654	2,355	0,1028	0,0884	5375	-0,96
240	855	2343	0,560	0,000607	2,185	0,1017	0,0875	7077	-0,94
250	847	2380	0,569	0,000565	2,035	0,1007	0,0866	9232	-0,92
260	839	2418	0,578	0,000528	1,902	0,0996	0,0856	11936	-0,89
270	831	2456	0,587	0,000496	1,784	0,0984	0,0847	15303	-0,86
280	823	2494	0,596	0,000466	1,678	0,0973	0,0837	19463	-0,82
290	815	2532	0,605	0,000440	1,583	0,0961	0,0827	24566	-0,77
300	807	2571	0,614	0,000416	1,497	0,0949	0,0816	30782	-0,71
310	799	2609	0,623	0,000394	1,419	0,0936	0,0805	38304	-0,63
320	791	2648	0,633	0,000375	1,348	0,0924	0,0795	47349	-0,54
330	783	2687	0,642	0,000356	1,283	0,0911	0,0783	58160	-0,43
340	775	2726	0,651	0,000340	1,223	0,0897	0,0772	71010	-0,30
350	766	2765	0,661	0,000324	1,168	0,0884	0,0760	86198	-0,15
360	758	2805	0,670	0,000310	1,117	0,0870	0,0748	104057	0,03
370	749	2845	0,680	0,000297	1,070	0,0855	0,0736	124952	0,24
380	741	2884	0,689	0,000285	1,026	0,0841	0,0723	149282	0,48

ANNEXE III :
Caractéristiques Physiques Des Fluides Thermiques

JARYTHERM BT06

d'après les données de la société **ARKEMA**
from **ARKEMA** data

température θ temperature	masse volum. ρ density	chaleur spécifique C_p specific heat		viscosité dynamique μ dynamic viscosity		conductivité thermique λ thermal conductivity		pression de vapeur P_s vapor pressure	
°C	kg/m ³	J/kg.K	kcal/kg.°C	Pa.s	kg/m.h	W/m.K	kcal/h.m.°C	Pa (abs)	bar(rel.) barg
-40	1052	1430	0,342	0,32955	1186,378	0,137	0,1178		
-20	1037	1490	0,356	0,03949	142,160	0,135	0,1161		
0	1023	1550	0,370	0,01246	44,857	0,132	0,1135		
20	1008	1610	0,385	0,00595	21,410	0,130	0,1118		
40	994	1670	0,399	0,00330	11,880	0,127	0,1092		
60	979	1730	0,413	0,00223	8,036	0,125	0,1075		
80	965	1790	0,428	0,00165	5,941	0,122	0,1049		
100	950	1840	0,440	0,00126	4,549	0,120	0,1032		
120	936	1900	0,454	0,00100	3,605	0,117	0,1006	1000	
140	921	1960	0,468	0,00082	2,951	0,115	0,0989	1000	
160	907	2020	0,483	0,00069	2,482	0,112	0,0963	3000	-0,98
180	892	2080	0,497	0,00060	2,152	0,110	0,0946	6000	-0,95
200	878	2140	0,511	0,00052	1,865	0,107	0,0920	12000	-0,89
220	863	2200	0,526	0,00046	1,647	0,105	0,0903	21000	-0,80
240	849	2260	0,540	0,00042	1,498	0,102	0,0877	34999	-0,66
260	834	2310	0,552	0,00038	1,351	0,100	0,0860	54999	-0,46
280	820	2370	0,566	0,00034	1,240	0,097	0,0834	84999	-0,16
300	805	2430	0,581	0,00031	1,130	0,095	0,0817	124998	0,24
320	791	2490	0,595	0,00029	1,054	0,092	0,0791	177997	0,77
340	776	2550	0,609	0,00027	0,978	0,090	0,0774	246996	1,46
360	762	2610	0,624	0,00025	0,905	0,087	0,0748	334995	2,34
380	747	2670	0,638	0,00024	0,861	0,085	0,0731	443993	3,43

ANNEXE IV :
Caractéristiques Physique Des Fluides Thermiques

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FLUIDES THERMIQUES
PHYSICAL DATA OF THERMAL FLUIDS

SYLTHERM 800

d'après les données de la société **DOW CHEMICAL**
from **DOW CHEMICAL** data

température θ temperature	masse volum. ρ density	chaleur spécifique C_p specific heat		viscosité dynamique μ dynamic viscosity		conductivité thermique λ thermal conductivity		pression de vapeur P_s vapor pressure	
°C	kg/m ³	J/kg.K	kcal/kg.°C	Pa.s	kg/m.h	W/m.K	kcal/h.m.°C	Pa (abs)	bar(rel.) barg
-40	991	1506	0,360	0,051050	183,780	0,1463	0,1258		
0	953	1574	0,376	0,015330	55,188	0,1388	0,1194		
40	917	1643	0,393	0,007000	25,200	0,1312	0,1128	100	
80	882	1711	0,409	0,003860	13,896	0,1237	0,1064	1460	
120	846	1779	0,425	0,002360	8,496	0,1162	0,0999	9300	-0,92
160	810	1847	0,441	0,001540	5,544	0,1087	0,0935	35000	-0,66
200	773	1916	0,458	0,001050	3,780	0,1012	0,0870	94600	-0,07
240	734	1984	0,474	0,000740	2,664	0,0936	0,0805	204800	1,03
280	693	2052	0,490	0,000540	1,944	0,0861	0,0741	380200	2,79
320	648	2121	0,507	0,000410	1,476	0,0786	0,0676	630500	5,29
360	600	2189	0,523	0,000310	1,116	0,0711	0,0612	961200	8,60
400	547	2257	0,539	0,000250	0,900	0,0635	0,0546	1373000	12,72

ANNEXE V :

Le temps de fuite du solvant pur, sera identifié par t_0 . Alors, nous pouvons faire un premier calcul. Nous allons calculer la viscosité des solutions de liquide ionique par rapport à celle du solvant pur (Acétone et l'eau distillé).

La viscosité relative = $\frac{\text{temp} \cdot \text{moyenne} \cdot \text{de} \cdot \text{solution}}{\text{temp} \cdot \text{moyenne} \cdot \text{de} \cdot \text{solvant}}$

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

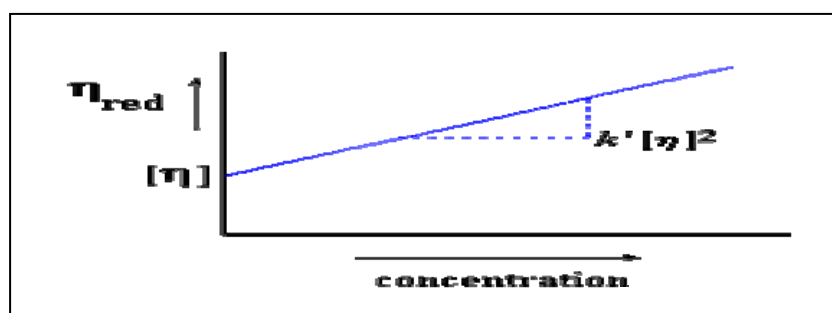
la viscosité spécifique = $\frac{\text{temp} \cdot \text{moyenne} \cdot \text{de} \cdot \text{solution} - \text{temp} \cdot \text{moyenne} \cdot \text{de} \cdot \text{solvant}}{\text{temp} \cdot \text{moyenne} \cdot \text{de} \cdot \text{solvant}}$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

la viscosité réduite = $\frac{\text{la viscosité spécifique}}{\text{la concentration}}$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Si nous devons tracer la viscosité réduite sur l'axe des ordonnées et la concentration sur l'axe des abscisses, nous obtiendrions un graphe :



Quand nous traçons ce graphe, nous appelons la pente de la droite k' . Nous extrapolons aussi une valeur de la viscosité intrinsèque à l'intersection de l'axe y pour une valeur de concentration égale à zéro.

Cette viscosité intrinsèque est donc issue d'un calcul ou d'une construction graphique. Il faut noter que la viscosité varie avec la concentration, l'équation d'une pente, qui prend la forme : $y = mx + b$, où m représente la pente de la droite et b est l'interception avec l'axe y

$$\begin{array}{l} y = mx + b \\ \eta_{red} = K[\eta]^2 C + [\eta] \end{array}$$

Bien sûr, $K[\eta]^2$ est notre m , la pente de la ligne; et $[\eta]$ est notre b , l'interception avec l'axe y .

La viscosité intrinsèque est une valeur importante, parce que c'est elle qui nous indique momentanément le poids moléculaire. Nous avons besoin de la "viscosité intrinsèque" $[\eta]$ pour calculer le poids moléculaire. Nous le calculons maintenant avec une simple équation :

$$[\eta] = KM^a$$

Elle est aussi appelée, équation de Mark - Houwink. Le " M " est ce que nous appelons la viscosité du poids moléculaire moyen, K et a , sont les constantes de Mark - Houwink.

Il existe des valeurs spécifiques de ces constantes pour chacune des combinaisons, dissolvant - polymère. Donc vous devez connaître celles correspondantes à votre combinaison dissolvant - polymère pour obtenir une mesure précise du poids moléculaire.