



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عمّار ثليجي بالأغواط

Université Amar Telidji Laghouat

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم علوم المادة

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des moléculaire et matériaux inorganique

Par:
Ben Tadjine Hanane

THEME

Détermination expérimentale des volumes molaires d'excès de systèmes binaires contenant des liquides ioniques

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Saidat .B	Pr	Président
Mr. Koriba .B	M.A. (A)	Examineur
Mme. Bouziane .A	M.A. (A)	Examinatrice
Mme. Allal .F	M.A. (B)	Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant, maître des cieux et de la terre, m'a permis de mener à bien ce travail.

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur M^{me} ALLAL Farida qui m'a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa disponibilité et ses conseils judicieux.

Je remercie également Mr SAIDAT Boubaker, Directeur du laboratoire de recherche chez l'université, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie Mr KORIBA Bakhti, Maître-assistant à la faculté des Sciences de la Matière à l'université d'avoir accepté de juger ce modeste travail et participer au jury.

J'adresse mes remerciements à M^{me} BOUZIANE Amel pour avoir accepté de juger ce travail et que nous sommes honorés par leur présence.

Je remercie également tous nos enseignants durant les années des études.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment

Hanane

Liste des tableaux

Liste de figure

Introduction générale 1

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1	Les liquides ioniques	3
I.1.1	Introduction	3
I.2	Définition	3
I.3	Propriétés des liquides ioniques	5
I.4	Applications	6
I.5	Les grandeurs d'excès	6

Chapitre II

Parti expérimental

Parti 1

Détermination des densités et des volumes molaires d'excès

II.1.1	Produits utilisés	8
II.1.2	Appareillage	9
II.1.2.1	Densimètre	9
II.1.2.2	Mode opératoire	12
	a) Préparation des mélanges binaires	12
	b) Mesure des densités	12
II.1.3	Résultats et discussions	13
II.1.3.1	Densités des corps purs et des mélanges binaires	13
II.1.3.2	Volumes molaires d'excès des mélanges binaires liquides	13
A)	Système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate	14
	(1) +Méthanol(2)	
	❖ Densités	14

❖ Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2)	16
❖ Corrélation des résultats obtenus par le modèle empirique De Redlich- Kister	18
B) Système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate	19
(1) +2-Propanol (2)	
❖ Densités	19
❖ Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2)	21
❖ Corrélation des volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthyl-imidiazoliuméthylphosphonate(1) +2-Propanol(2) Par le polynôme de Redlich-Kister	23

Parti 2

Calcul des propriétés volumétriques molaires partielles à dilution infinie

II.2.1 Utilisation des volumes molaires apparents $V_{\phi i}$ des Constituants d'un système	25
1) Système 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate + Méthanol	26
2) Système 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate+ 2-Propanol	30

Partie 3

Détermination des variations des indices de réfraction à la température de 293.15 K et des spectres Infrarouge des systèmes binaires étudiés

II.3.1 Détermination de la variation des indices de réfraction	34
II.3.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge	36
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	Les LI, un sous-ensemble des sels fondus	3
I.2	Cations des liquides ioniques	4
I.3	Les domaines d'application des liquides ioniques	6
II.1	Structures schématique et spatiale des produits choisis	9
II.2	Photo du densimètre Anton-Paar 5000 utilisé pour les mesures des densités	10
II.3	Volumes molaires d'excès du système Cyclohexane(1) + Benzène(2) à 298.15K	11
II.4	Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate(1) +Méthanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures	15
II.5	Variation du volume molaire d'excès du système binaire 1-Ethyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures	17
II.6	Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate(1) +2-Propanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures	20
II.7	Variation du volume molaire d'excès du système binaire 1éthyl-3 méthyl imidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) en fonction de la Composition aux différentes températures	22
II.8	Volumes molaires d'excès des deux systèmes binaires à T=303.15 K	24
II.9	Volumes molaires apparents du système binaires 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate(1) + Méthanol(2) aux différentes températures	27
II.10	Volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl3 méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2)	28

II.11	Volumes molaires d'excès à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl(1) +Méthanol(2)	29
II.12	Volumes molaires apparents en fonction de la composition des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2)	31
II.13	Volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2)	32
II.14	Volumes molaires d'excès à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2)	33
II.15	Photo du réfractomètre utilisé	34
II.16	variation de l'indice de réfraction En fonction de la composition du système binaire 1-éthyl 3-méthylimidazoluimméthylphosphonate(1) +Méthanol(2)	35
II.17	Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2)	36
II.18	Photo de l'Infrarouge utilisé	36
II.19	Spectre infrarouge des constituants purs 1 et 2 et du mélange binaire (1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) aux fractions molaires $x_1=0.3$ et 0.4	37
II.20	Spectre infrarouge des constituants purs 1 et 2 et du mélange binaire (1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) à la fraction molaire $x_1=0.4$	38

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I.1	Exemple d'anions de liquides ioniques	5
II.1	Source et pureté des produits chimiques utilisés	9
II.2	Volumes molaires d'excès du système binaire cyclohexane(1) + Benzène(2) à 298.15 K	11
II.3	Densités expérimentales et théoriques des constituants purs à savoir : le 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate et le méthanol	14
II.4	Densités du système binaires 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl Phosphonate (1) + méthanol (2) à différentes températures	15
II.5	Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate (1) + Méthanol(2) aux différentes températures	16
II.6	paramètre de lissage du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylPhosphonate(1) + Méthanol(2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister	18
II.7	Densité expérimentale et théorique de constituant pur à savoir : le 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate et le 2-propanol	19
II.8	Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl Phosphonate(1) + 2-Propanol(2) à différentes températures	20
II.9	Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) aux différentes températures	21
II.10	Valeurs des coefficients A_i et déviations standards $\sigma(V^E)$ pour les volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) à différentes températures	23
II.11	Volumes molaires apparents du constituant 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2) à différentes températures	26

II.12	Volumes molaires partiels à dilution infinie $V_{\varphi_i}^{\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹) des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2)	28
II.13	Volume molaires d'excès à dilution infinie des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2)	29
II.14	Volumes molaires apparents du constituant 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate (1) + 2-Propanol (2) à différentes températures	30
II.15	Détermination du volume molaire partiel d'excès à dilution infinie.	31
II.16	Volume molaires d'excès à dilution infinie des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-propanol (2)	32
II.17	variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +méthanol(2)	35
II.18	variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +2-propanol(2)	35

Liste des abréviations

COV : Composés Organiques Volatils.

LI : Liquide ionique.

Exp : Expérimental.

IR : Infrarouge.

V_m^E : Volumes molaires d'excès.

$V_{\phi i}$: Volumes molaires apparents.

$V_{\phi i}^{\infty}$: Volumes molaires partiels à dilution infinie.

$V_i^{E,\infty}$: Volume molaires d'excès à dilution infinie.

Δn_D : L'indice de réfraction.

Introduction générale

La connaissance des grandeurs thermodynamiques d'excès est importante pour la conception et la simulation des procédés industriels de séparation, comme la distillation extractive et l'extraction liquide-liquide. Ces procédés reposent souvent sur l'utilisation des solvants organiques volatils, polluants majeurs de l'environnement. Des gaz à effet de serre, en particulier le CO₂, gaz responsable du réchauffement climatique sont aussi émis par ces unités industrielles. Cependant, le développement des procédés respectueux de l'environnement nécessite la réduction des composés organiques volatils (COV) et le captage de CO₂. De ce fait, les techniques de remplacement des COV et de l'absorption de CO₂ par absorption physique en présence des liquides ioniques se sont révélées importantes.

De nombreuses études sur les liquides ioniques ont montré leurs sélectivités élevées pour de nombreux problèmes de séparation. Ils sont envisagés pour la distillation extractive et pour l'extraction liquide-liquide, en particulier : l'extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants, l'extraction des composés aromatiques des vapeurs issues des procédés de raffinage et dans la désulfuration des carburants [1-5].

Outre leur utilisation dans les procédés d'extraction, des études ont été publiées et ont montré que ces composés peuvent être envisagés en catalyse, en synthèse, en électrochimie et dans l'absorption des gaz à effet de serre [6-16].

En raison des propriétés physico-chimiques importantes des liquides ioniques, à savoir, leur basse pression de vapeur saturante et leur stabilité chimique [1-5], et afin de comprendre leur mécanisme d'action, nous avons choisi pour cette étude un liquide ionique, en l'occurrence le 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate.

Le présent travail est consacré à la détermination des volumes molaires d'excès de deux Systèmes binaires dans un intervalle de température de 283.15 à 313.15 K.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique, évoquant ainsi, une définition, quelques propriétés physico-chimiques et les domaines d'application des liquides ioniques.

Le deuxième chapitre est consacré d'une part, à la détermination des volumes molaires d'excès des systèmes binaires {1-éthyl-3-éthylimidazolium éthylphosphonate(1) + Méthanol ou 2-Propanol (2)} par les mesures de densités. Les résultats obtenus nous ont permis d'atteindre les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie. L'interprétation des résultats obtenus nous ont permis de déduire la nature et l'intensité des interactions intermoléculaires mises en jeu. D'autre part, une discussion des résultats obtenus fait partie de ce chapitre.

Aussi, une détermination de la variation des indices de réfraction à 293.15 K a été effectuée afin de confirmer l'existence des interactions physiques spécifiques au sein de nos mélanges binaires. Une analyse par IR des constituants purs et des mélanges a été établie.

Une conclusion générale clôturera ce travail.

I.1 Les liquides ioniques

I.1.1 Introduction

Les liquides ioniques sont des sels organiques de points de fusion inférieurs à 100 °C. Ils possèdent une tension de vapeurs très faible voire non mesurable. Ce caractère non volatil offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlée. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

I.2 Définition

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante figure I.1. Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>10⁶) et en constante évolution [17].

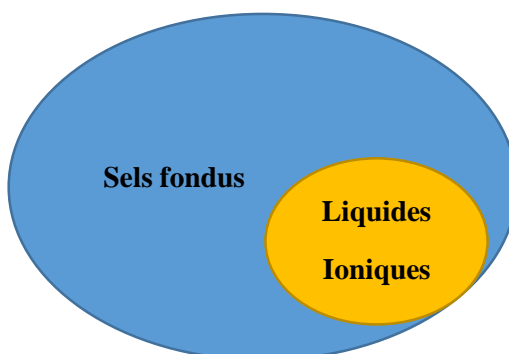


Figure I.1 : Les LI, un sous-ensemble des sels fondus.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéro aromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone figure I.2. De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations

portant des groupements amines ^[19], alcools ou éthers ^[20-21], acides carboxyliques ou esters ^[22], thiols, vinyl et allyl, alcyne.

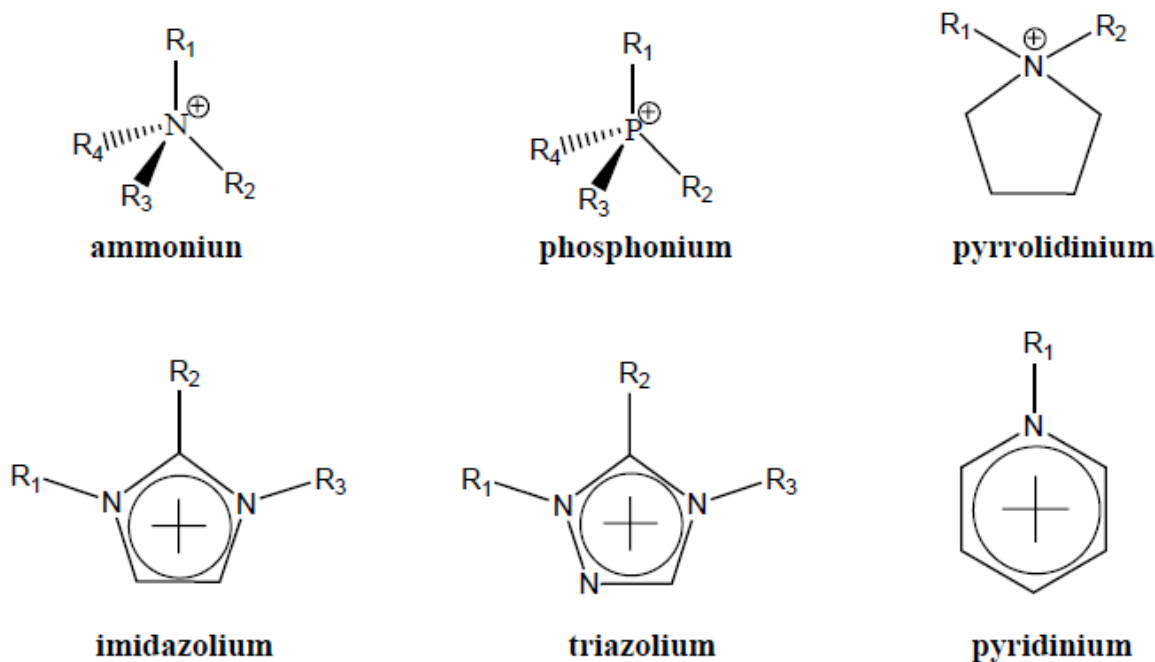


Figure I.2 : Cations des liquides ioniques

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques tableau **I.1**. Les anions tétrafluoroborate (BF₄⁻) et hexafluorophosphate (PF₆⁻) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF₃CO₂⁻) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ et (CF₃SO₂)₃C⁻ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, des hydroxyborates. Ou des bases de Lewis. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés ^[18].

Tableau I.1 : Exemple d'anions de liquides ioniques.

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^-	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$ (=OTs)
BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	$CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$
NO_3^- , ClO_4^-	$CF_3SO_3^-$ (=OTf)
$Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$	$N(SO_2CF_3)_2^-$ (=NTf ₂)
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	BR_4^- , R_3BOH^-

I.3 Propriétés des liquides ioniques

Les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent à la fois du cation et de l'anion. En faisant varier le cation ou l'anion, il est possible d'obtenir un solvant avec les propriétés désirées.

- Les liquides ioniques possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques.
- Ils sont stables à haut température.
- Ils ont une pression de vapeur quasiment nulle.
- Ils sont non-inflammables (à l'exception de toute une classe de liquides ioniques dit « énergétiques » composés d'anions nitrate ou picrate, par exemple).

Des études physiques (infrarouge Raman, diffraction de neutrons, résonance magnétique nucléaire, diffraction de RX), ainsi que des calculs théoriques (dynamique moléculaire), ont montré que les liquides ioniques possèdent une auto-organisation prononcée. Bien qu'il s'agisse de liquides, ils possèdent des hétérogénéités à l'échelle microscopiques (à l'échelle de ~0.1 nm). On y rencontre des régions très polaires (comparable à de l'eau) ainsi que des régions apolaires (comparables à des solvants organiques), d'autre part, cette organisation explique la haute conductivité ionique ces solvants et justifie leur emploi en tant qu'électrolyte.

I.4 Applications

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques, les liquides ioniques sont utilisés dans les procédés de séparation, comme l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive. Ils sont aussi envisagés en catalyse, en synthèse, en électrochimie et comme absorbants des gaz à effets de serre.

La figure I.3 montre les domaines d'application des liquides ioniques.

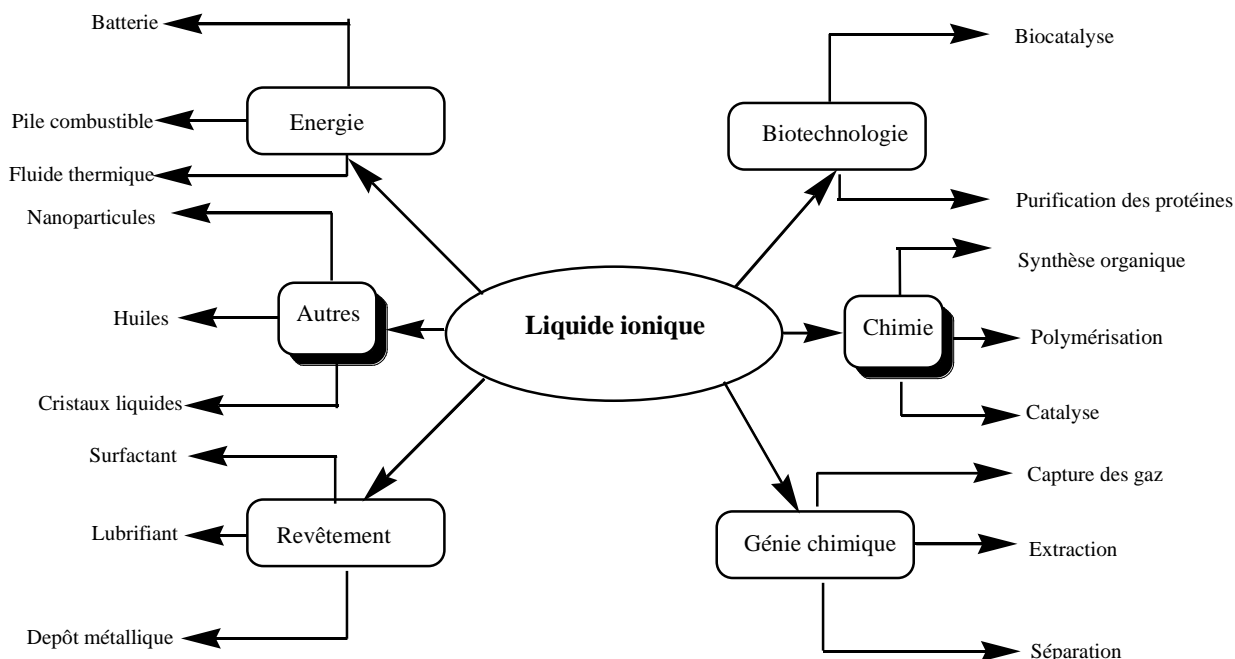


Figure I.3 : Les domaines d'application des liquides ioniques.

I.5 Les grandeurs d'excès

Les grandeurs d'excès représentent une grande importance en thermodynamique, aussi bien en théorie qu'en pratique. Elles sont utilisées dans la conception des procédés de séparation et constituent un test pour le développement des théories des mélanges liquides [23].

Les grandeurs d'excès permettent de prévoir la nature et l'intensité des interactions moléculaires mises en jeu, et qui résultent de la combinaison des différentes contributions énergétiques [24]. Les grandeurs d'excès sont des propriétés extensives, permettant de décrire les écarts à l'idéalité, dont le signe et l'intensité dépendent des interactions entre les différents constituants du mélange.

Une déviation positive est due à la rupture des structures associées en des fragments ou des molécules.

Une déviation négative est due aux interactions physiques, chimiques ou géométriques.

Ceci permet de définir le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'enthalpie libre d'excès et l'entropie d'excès :

$$V^E = V - V^{id}$$

$$H^E = H - H^{id} \quad \mathbf{I.1}$$

$$G^E = G - G^{id}$$

$$S^E = S - S^{id}$$

Il existe entre ces grandeurs extensives, des relations entre les propriétés thermodynamiques dont elles dérivent, par exemple :

$$G^E = H^E - TS^E$$

$$G^E = A^E + PV^E$$

Aux propriétés thermodynamiques correspondent des grandeurs molaires partielles, en particulier le potentiel chimique d'excès donné par l'équation :

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i - \mu_i^{id} \quad \mathbf{I.2}$$

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale, englobant les résultats obtenus et leur Discussion. Il comporte trois parties :

La première partie traite les résultats obtenus des densités et des volumes molaires d'excès des deux systèmes binaires étudiés, à savoir : le 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2). Et le 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2). En ce qui concerne la deuxième partie, elle a pour objet, la détermination des propriétés volumétriques des constituants 1 et 2 des deux systèmes binaires. Quant à la troisième, elle est dédiée à la détermination des indices de réfraction des deux mélanges binaires étudiés. Une analyse par infrarouge en fait partie.

Partie 1

Détermination des densités et des volumes molaires d'excès

Les propriétés molaires d'excès : enthalpie molaire d'excès, enthalpie libre molaire d'excès et volumes molaires d'excès, sont indispensables dans la conception. Des procédés industriels dans le développement et l'optimisation des modèles thermodynamiques. Ces propriétés permettent l'étude et la compréhension des interactions moléculaires soluté/soluté, soluté/solvant et solvant/solvant. Cependant, les déviations positives ou négatives des propriétés thermodynamiques dépendent de la nature et de la force des interactions moléculaires d'une part, et de la température d'autre part.

Les volumes molaires d'excès sont importants dans la conception et l'optimisation des procédés industriels de séparation tels que l'extraction liquide-liquide et la distillation extractive.

II.1.1 Produits utilisés

Tous les produits utilisés sont de pureté supérieure, et n'ont subi aucune purification supplémentaire. Ils sont regroupés dans le tableau **II.1**.

Tableau II.1. : Source et pureté des produits chimiques utilisés

Produits utilisés	Source	Pureté
1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate	Solvionic	> 98 %
Méthanol	Sigma-Aldrich	≥ 99.7 %
2-Propanol	Panreac	≥ 99.8 %

Les produits utilisés dans cette étude sont représentés sur la figure **II.1**.

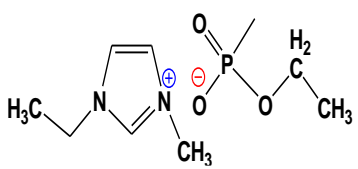
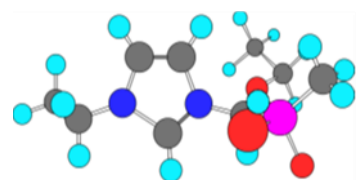
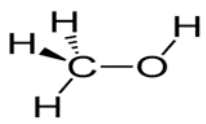
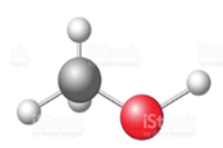
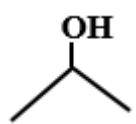
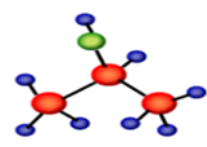
Nomenclature	Représentation schématique	Représentation spatiale
1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate		
Méthanol		
2-Propanol		

Figure II.1 : Structures schématique et spatiale des produits choisis.

II.1. 2 Appareillage

II.1.2.1 Densimètre

Le densimètre utilisé est de type Anton paar DMA 5000, équipé d'un tube digital en verre borosilicate en forme de U, d'un volume d'environ 1 ml. La figure **II.2** illustre le densimètre utilisé pour les mesures de densités.

L'appareil est calibré au moyen d'eau bidistillée et d'air chaque jour. L'erreur systématique maximale sur la mesure de la densité est $5 \cdot 10^{-6}$ avec une reproductibilité des mesures de l'ordre de $10^{-6} \text{ Kg.m}^{-3}$

Le calibrage de la température est fait au moyen de deux thermomètres en Pt 100 garantissant un contrôle extrêmement précis de la température ($\Delta t = 0.001 \text{ }^\circ\text{C}$)

La précision de l'appareil a été vérifiée sur le système Cyclohexane(1) + Benzène(2) à 298.15 K et comparée aux résultats de la littérature [25] tableau II. 2 et figure II.3.



Figure II.2 : Photo du densimètre Anton-Paar 5000 utilisé pour les mesures des densités

Tableau II.2 : Volumes molaires d'excès du système binaire cyclohexane(1) + Benzène(2) à 298.15 K.

x_1	d_1	v^E
0.0000	0.873045	0.0000
0.0690	0.864111	0.0719
0.1724	0.854108	0.3450
0.2059	0.845458	0.4056
0.2394	0.841405	0.4499
0.3188	0.832108	0.5461
0.3646	0.827077	0.5794
0.4717	0.815872	0.6334
0.5993	0.804003	0.5877
0.7166	0.793717	0.5278
0.7698	0.789806	0.4195
0.8846	0.781105	0.2532
1.0000	0.773298	0.0000

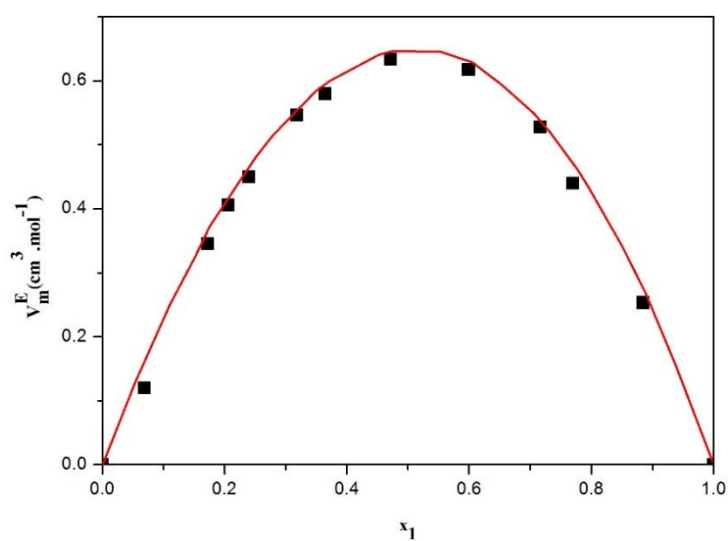


Figure II.3 : Volumes molaires d'excès du système Cyclohexane(1) + Benzène(2) à 298.15 K. ■ : points expérimentaux ; (□) : Résultats obtenus de la littérature.

II.1.2.2 Mode opératoire

a) Préparation des mélanges binaires

La préparation se fait par la pesée d'une masse m_1 du premier constituant, à laquelle on rajoute une masse m_2 du deuxième. La pesée se fait au moyen d'une balance analytique de type OHAUS, et d'une précision de 10^{-4} g.

La composition du mélange se calcule par l'équation II.1.

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}} \quad \text{II.1}$$

Où m_1 , m_2 , M_1 et M_2 sont respectivement les masses pesées et les masses molaires des constituants 1 et 2.

b) Mesure des densités

Le liquide pur ou le mélange binaire étudié est introduit au moyen d'une seringue dans le tube en U. On vérifie que les parois du tube sont bien mouillées et qu'il n'y a pas de bulles d'air, qui entraînent des erreurs de mesure. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, à la température voulue, la valeur de la densité s'affiche, après un signal sonore indiquant que la mesure est valide. Une fois la mesure est terminée, on procède au nettoyage de la cellule, en utilisant l'acétone. Le séchage se fait au moyen de la pompe intégrée.

II.1.3 Résultats et discussions

II.1.3.1 Densités des corps purs et des mélanges binaires.

Les densités des liquides purs ont été déterminées à plusieurs températures, comprises entre 283.15 et 313.15 K. Les résultats obtenus ont été comparés aux données de la littérature. Les densités des mélanges binaires liquides ont été déterminées dans tout l'intervalle de composition et à des températures allant de 283.15 à 313.15 K.

II.1.3.2 Volumes molaires d'excès des mélanges binaires liquides.

Les volumes molaires d'excès V^E , des systèmes binaires étudiés ont été calculés à partir de nos données expérimentales de densités des corps purs et des mélanges. Les volumes molaires d'excès sont calculés par la relation suivante :

$$V^E = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{d_m} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{d_i} \quad \text{II.2}$$

Où d_m , d_i , x_i et M_i sont respectivement la densité du mélange, la densité, la fraction molaire et la masse molaire du constituant i .

Les résultats obtenus sont lissés par une équation de la forme :

$$V_{exp}^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad \text{II.3}$$

Et l'écart type est défini par la relation :

$$\sigma(V^E) = \left[\sum_{i=1}^n (V^E - V_{exp}^E)^2 / (N - n) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{II.4}$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres.

A) Système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +Méthanol(2).

❖ **Densités**

Les densités des constituants purs du mélange binaire suscité ont été mesur es   différentes températures et compar es à celles rapport es de la littérature. Elles sont r capitul es dans le tableau **II.3**.

Tableau II.3 : Densités expérimentales et théoriques des constituants purs à savoir : le 1-éthyl-3-m thylimidazolium thylphosphonate et le méthanol.

Constituant pur	<i>T(K)</i>	ρ_{exp} (g/cm ³)	$\rho_{littérature}$ (g/cm ³)
1-�thyl-3-�thylimidazolium�thylphosphonate	303.15	1.146588	1.143900 ^a
	313.15	1.143493	1.137600 ^a
Méthanol	303.15	0.785504	0.781960 ^b
	313.15	0.772570	0.772600 ^b

^a réf. [26]

^b réf. [27]

Les densités du système binaire 1-éthyl-3-m thylimidazolium thylphosphonate(1) + Méthanol(2) ont été mesur es en fonction de la fraction molaire en liquide ionique, dans un domaine de température allant de 283.15 K   313.15 K avec un pas de 10 K.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau **II.4** et représentés sur la figure **II.4**.

Tableau II.4 : Densités du système binaires 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl Phosphonate (1) + méthanol (2) à différentes températures.

x_1	ρ (g / cm ³)			
	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K
0.0000	0.801120	0.791510	0.782080	0.772570
0.0983	0.941023	0.934212	0.928372	0.923304
0.2007	1.010851	1.004558	0.999329	0.994959
0.2879	1.049151	1.043088	1.038141	1.020066
0.4138	1.085544	1.079693	1.075012	1.065680
0.6015	1.119718	1.114079	1.109659	1.106246
0.8973	1.147923	1.142434	1.138227	1.132984
1.0000	1.156180	1.150850	1.146590	1.143490

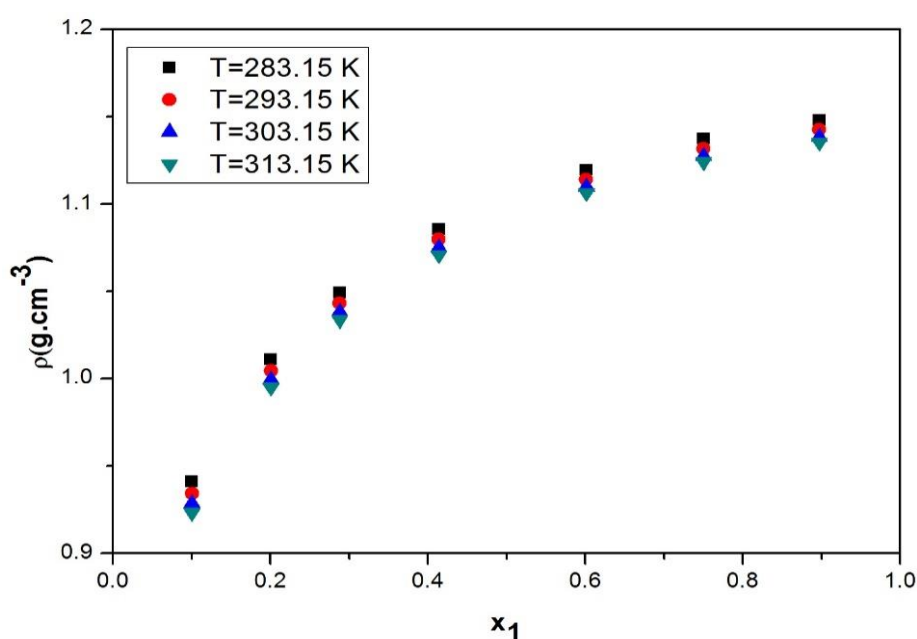


Figure II.4 : Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate(1) +Méthanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures.

D'après la figure II.4, nous pouvons constater une augmentation des densités en fonction de la composition du 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate, sur tout le domaine de la composition et aux différentes températures.

A la même fraction molaire, les densités diminuent avec l'augmentation de la température. Ceci se traduit par l'augmentation de l'énergie cinétique, qui conduit, ainsi, à la vibration des molécules et l'affaiblissement des liaisons.

❖ **Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl phosphonate(1) + Méthanol(2).**

Les résultats obtenus des volumes molaires d'excès du système binaire cité supra sont portés sur le tableau II.5 et représentés sur la figure II.5.

Tableau II.5 : Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate (1) + Méthanol(2) aux différentes températures.

V_m^E (cm ³ /mol)				
x_1	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0983	-0.9769	-1.1078	-1.2752	-1.4801
0.2007	-1.1367	-1.2694	-1.4385	-1.6392
0.2879	-1.1389	-1.2612	-1.4194	-1.5607
0.4138	-1.0142	-1.1155	-1.2523	-1.3496
0.6015	-0.8076	-0.8757	-0.9785	-1.0885
0.8973	-0.0115	-0.0127	-0.0505	-0.0798
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

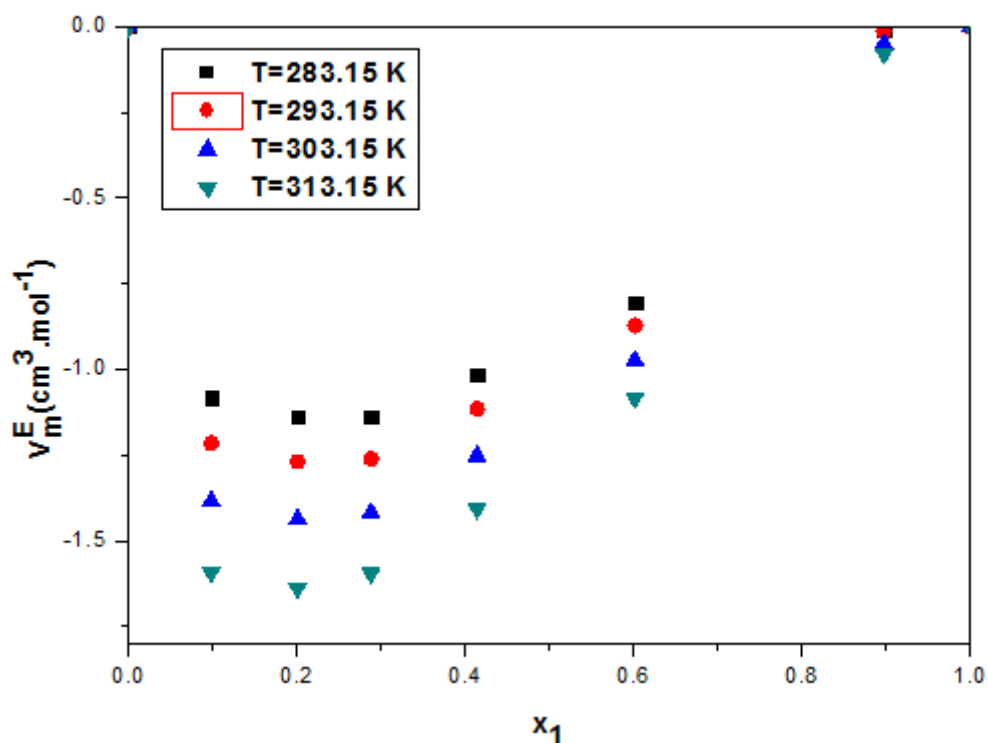


Figure II.5 : Variation du volume molaire d'excès du système binaire 1-Ethyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures.

Les volumes molaires d'excès du système 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) sont négatifs sur tout le domaine de la composition et aux différentes températures.

Ceci peut être attribué :

- Aux fortes interactions entre les ions du liquide ionique et les molécules d'alcool ;
- Aux interactions géométriques, par suite de la différence de taille et de forme des molécules.
- Aux interactions spécifiques, par liaison hydrogène, entre le cation imidazolium et l'atome d'oxygène de la molécule d'alcool.

L'extrémum négatif se situe à la fraction molaire $x_1=0.2007$.

Une augmentation de la température fait diminuer les valeurs des volumes molaires d'excès en raison de la nature des interactions soluté/solvant.

❖ **Corrélation des résultats obtenus par le modèle empirique de Redlich- Kister.**

Les paramètres de lissage ainsi que les écarts types calculés par les équations II.3 et II.4 du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : paramètre de lissage du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl Phosphonate(1) + Méthanol(2) en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

<i>T/K</i>	<i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>	<i>A₄</i>	<i>A₅</i>	<i>σ/cm³.mol⁻¹</i>
283.15	-3.8917	-2.1022	1.7070	-8.2671	-7.8706	0.0095
293.15	-4.2570	-2.4417	1.9150	-9.1622	-9.1201	0.0103
303.15	-4.7674	-2.7944	2.1104	-10.0360	-10.9832	0.0009
313.15	-5.3382	-3.2301	2.5538	-11.2877	-13.4950	0.0017

D'après le tableau II.6, nous constatons que les écarts types sont faibles et sont compris entre **0.0009** et **0.0103**.

B) Système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +2-Propanol (2).

❖ Densités

La densité du constituant pur du mélange binaire suscité a été mesur e à une seule température et compar e à cette rapport e de la littérature. Elle est r capitul e dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Densité expérimentale et théorique de constituant pur à savoir : le 1-éthyl-3-m thylimidazolium thylphosphonate et le 2-propanol.

Constituant pur	<i>T/K</i>	<i>ρ_{exp}</i> (g/cm ³)	<i>ρ_{littérature}</i> (g/cm ³)
1-�thyl-3-�thylimidazolium�thylphosphonate	293.15	1.150846	1.150300
2-propanol	293.15	0.786501	0.786100 ^c

^c réf. [28]

La récapitulation des résultats obtenus des densités du système binaire LI(1) + 2-Propanol(2) est port e dans le tableau II.8 et repr sent e sur la figure II.6.

Tableau II.8 : Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl

Phosphonate(1) + 2-Propanol(2) à différentes températures.

ρ (g / cm ³)				
x_1	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K
0.0000	0.793540	0.786500	0.780020	0.773880
0.1998	0.936921	0.930850	0.925698	0.921262
0.3016	0.986550	0.980670	0.975790	0.971723
0.4052	1.026647	1.020880	1.016202	1.012413
0.5027	1.057453	1.051782	1.047244	1.043633
0.6014	1.083452	1.077827	1.073376	1.069873
0.8997	1.141714	1.136223	1.131093	1.128774
1.0000	1.156180	1.150850	1.146590	1.143490

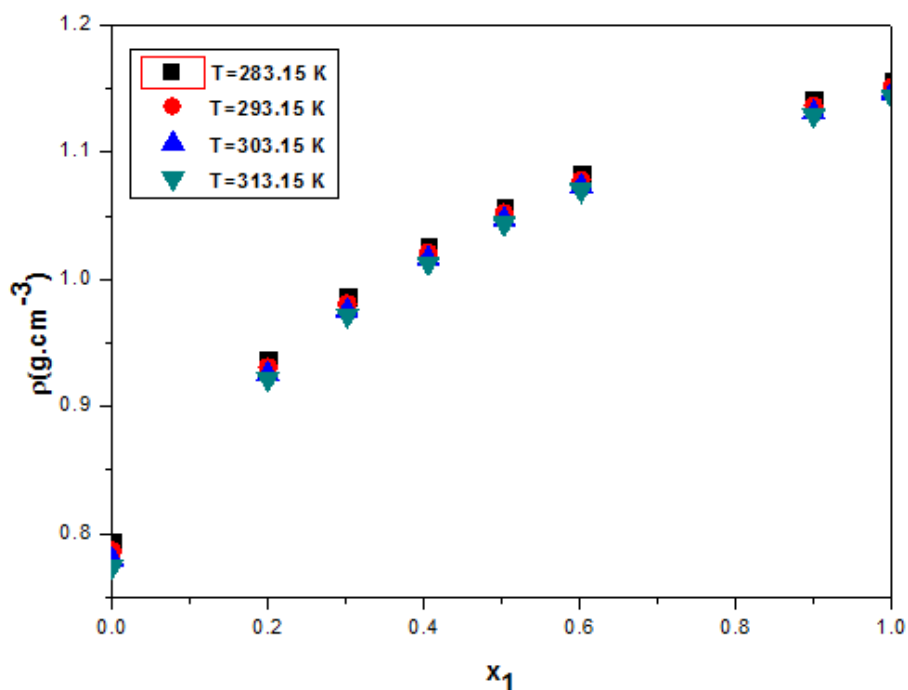


Figure II.6: Densités du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate(1)+2-Propanol(2) en fonction de la composition aux différentes températures

La figure **II.6** montre une augmentation de la densité en fonction de la fraction molaire du liquide ionique sur tout le domaine de la composition.

A la même fraction molaire, la densité diminue avec l'augmentation de la température.

Les volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl phosphonate(1) + 2-Propanol(2) ont été calculés en utilisant l'équation **II.2** Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau **II.9** et représentés sur la figure **II.7**.

❖ **Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl phosphonate(1) + 2-Propanol(2).**

Les résultats obtenus des volumes molaires d'excès du système binaire cité supra sont portés sur le tableau **II.9** et représentés sur la figure **II.7**.

Tableau II.9 : Volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) aux différentes températures.

V^E (cm ³ / mol)				
x_1	283.15 K	293.15 K	303.15 K	313.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1998	-0.3687	-0.4458	-0.5456	-0.6597
0.3016	-0.4684	-0.5500	-0.6540	-0.7728
0.4052	-0.4908	-0.5637	-0.6657	-0.7798
0.5027	-0.4600	-0.5240	-0.6175	-0.7184
0.6014	-0.3887	-0.4363	-0.5150	-0.5943
0.8997	-0.1457	-0.1437	-0.0318	-0.1900
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

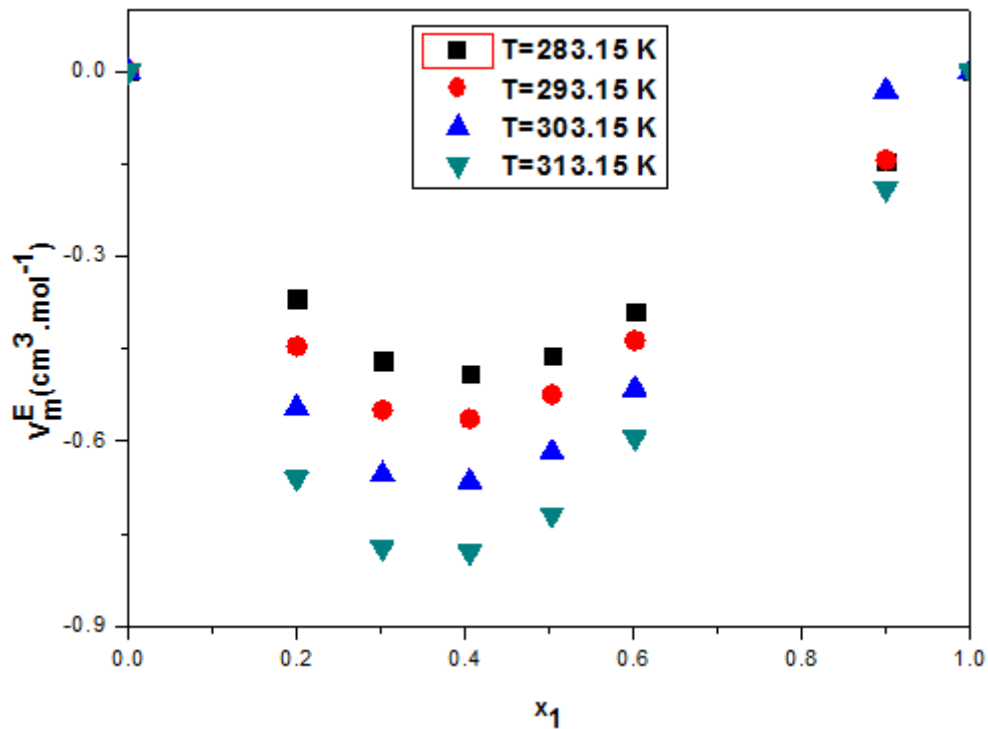


Figure II.7 : Variation du volume molaire d'excès du système binaire 1-éthyl-3 méthyl imidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) en fonction de la Composition aux différentes températures.

La courbe à une déviation négative sur tout le domaine de la composition et aux différentes températures.

L'extrémum négatif se situe à la composition de $x_1= 0.4052$.

Les valeurs négatives peuvent être dues :

- Aux interactions spécifiques par liaison hydrogène ;
- Aux interactions géométriques ;
- Aux interactions dipolaires entre les ions du liquide ionique et le groupement hydroxyle de la molécule du 2-Propanol.

Une élévation de la température conduit à une contraction du volume molaire d'excès

❖ **Corrélation des volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3-méthyl-**

Imidiazoliuméthylphosphonate(1) +2-Propanol(2) par le polynôme de Redlich-Kister.

Les valeurs expérimentales de V^E ont été corrélées à l'aide de l'équation empirique de Redlich-Kister. Les valeurs ajustées des paramètres A_i ainsi que l'écart type sont regroupés dans le tableau **II.10**.

Tableau II.10 : Valeurs des coefficients A_i et déviations standards $\sigma(V^E)$ pour les volumes molaires d'excès du système binaire 1-éthyl-3 méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +2-Propanol(2) à différentes températures.

T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	$\sigma/cm^3.mol^{-1}$
283.15	-1.8404	-1.1119	0.01956	1.0749	-0.3085	0.0014
293.15	-2.0942	-1.3754	-0.0153	0.8081	-0.3794	0.0022
303.15	-2.4739	-1.5421	0.0572	-0.8075	1.0762	0.0010
313.15	-2.8752	-1.9691	-0.0124	0.4902	-1.3367	0.0020

Les écarts moyens obtenus sont faibles et sont compris entre **0.001** et **0.0022**.

La figure **II.8** permet de comparer à la température de **303.15 K**, les volumes molaires d'excès des deux systèmes binaires étudiés.

Les valeurs obtenues avec le méthanol sont inférieures à celles obtenues avec le 2-Propanol. Ce comportement peut se traduire par la taille petite de la molécule du méthanol, facilitant ainsi, sa pénétration dans les pores du liquide ionique, ce qui facilite l'établissement de la liaison hydrogène.

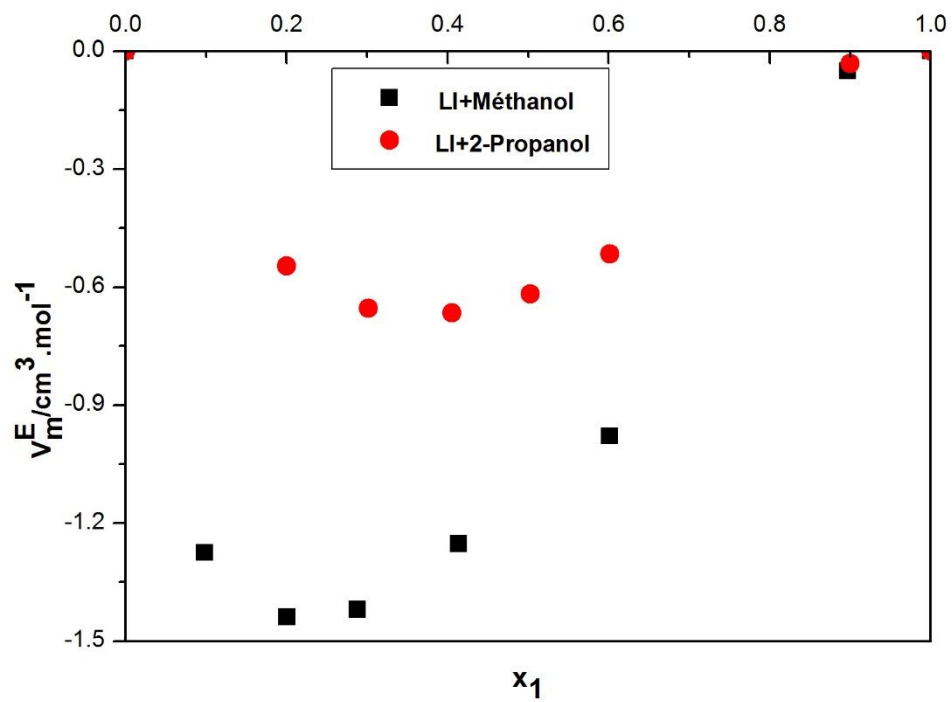


Figure II.8 : Volumes molaires d'excès des deux systèmes binaires à $T=303.15 \text{ K}$.

Parti 2

Calcul des propriétés volumétriques molaires partielles à dilution infinie

La connaissance des volumes molaires partiels et des volumes molaires partiels à dilution infinie, présente un intérêt bien particulier. En effet, à cette faible concentration, les interactions soluté/soluté sont négligeables, par conséquent, les principales interactions moléculaires dans le mélange sont les interactions soluté/solvant et solvant/solvant. De ce fait, le comportement volumétrique d'une solution infiniment diluée peut nous informer sur la nature et l'intensité des interactions soluté/solvant.

Les propriétés volumétriques molaires partielles de constituants peuvent être déterminées selon deux approches différentes : soit en utilisant l'équation empirique de Redlich-Kister, soit à partir des volumes molaires apparents des constituants des mélanges, approche utilisée dans ce travail.

II.2.1 Utilisation des volumes molaires apparents $V_{\phi i}$ des constituants d'un système.

Les volumes molaires partiels et les volumes molaires partiels à dilution infinie des constituants d'un mélange peuvent être déterminés directement à partir des volumes molaires apparents de ces constituants dans le mélange.

Par définition, les volumes molaires apparents $V_{\phi 1}$ et $V_{\phi 2}$ des constituants 1 et 2 d'un mélange binaire, sont donnés par les équations suivantes :

$$V_{\phi 1} = (V - x_2 V_2^0) / x_1 \quad \text{II-5}$$

$$V_{\phi 2} = (V - x_1 V_1^0) / x_2 \quad \text{II-6}$$

V est le volume molaire de la solution, il est défini par :

$$V = V^E + (X_1 V_1^0 + X_2 V_2^0) \quad \text{II-7}$$

V_1^0 et V_2^0 sont les volumes molaires des constituants purs sachant que :

$$V_1^0 = \frac{M_1}{d_1} \quad \text{et} \quad V_2^0 = \frac{M_2}{d_2}$$

1) Système 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate + Méthanol

Les volumes molaires apparents des constituants du mélange binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2) ont été déterminés en fonction de la composition et aux différentes températures. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau II.11 et représentés sur la figure II.9.

Tableau II.11 : Volumes molaires apparents des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2) à différentes températures.

$V_{\varphi_1}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$				
x_1	283.15K	293.15K	303.15 K	313.15K
0.0983	180.7277	180.3064	179.3490	177.8267
0.2007	184.8001	185.0218	184.8902	184.4097
0.2879	186.5078	186.6560	187.1270	190.9901
0.4138	188.0125	188.6560	189.0305	190.4792
0.6015	189.1201	189.8896	190.4293	190.7661
0.8973	190.4505	191.3320	192.0004	192.4876
1.0000	190.4634	191.3461	192.0567	192.5766

$V_{\varphi_1}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$				
x_1	283.15K	293.15K	303.15K	313.15K
0.0000	39.9940	40.4794	40.9674	41.4720
0.0983	38.9080	39.2480	40.9646	39.8267
0.2007	38.5716	38.8912	39.5500	39.4210
0.2879	38.3944	38.7082	39.1677	40.8304
0.4138	38.2635	38.5763	38.8308	39.9911
0.6015	37.9682	38.2830	38.5133	38.7418
0.8973	39.8811	40.3552	40.4751	40.6948

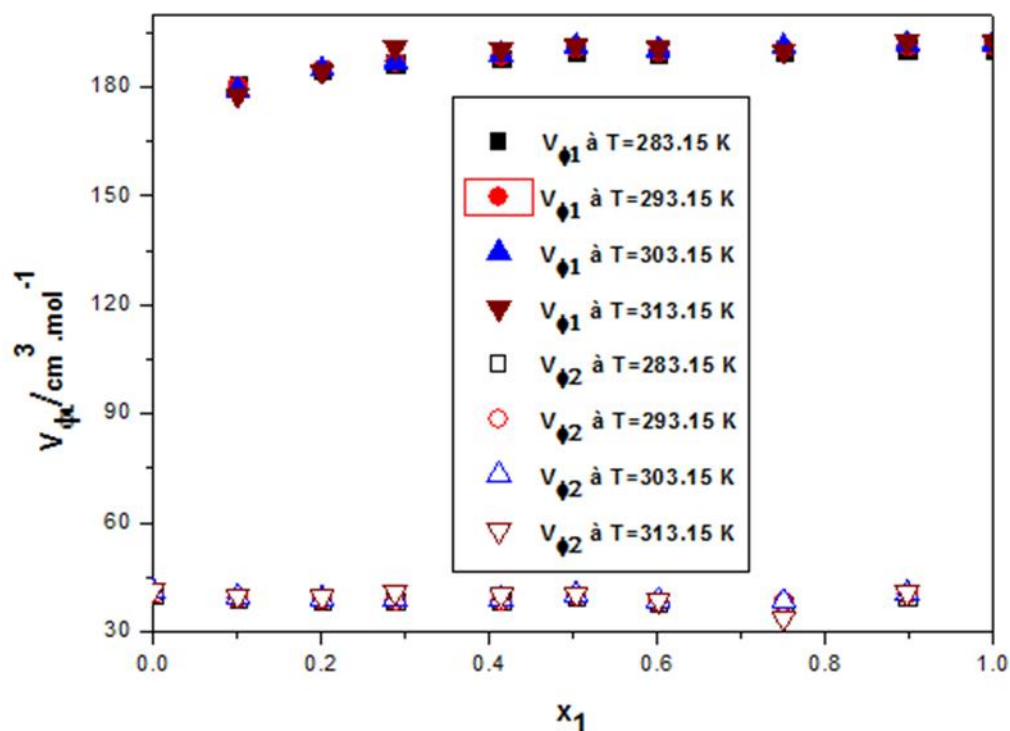


Figure II.9 : Volumes molaires apparents du système binaires 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) aux différentes températures

D'après la figure II.9, les volumes molaires apparents augmente avec l'augmentation de la fraction molaire du constituant i.

Aussi, pouvons-nous constater, que les volumes molaires apparents varient considérablement dans un domaine pauvre en liquide ionique ($x_1=0.4$) et à toutes les températures.

Dans la région riche en liquide ionique, les volumes molaires apparents sont pratiquement constants, ceci est dû à la solvation du liquide ionique par les molécules du méthanol.

Les volumes molaires partiels à dilution infinie sont obtenus par extrapolation analytique ou graphique à partir des volumes molaires apparents à $x_i=0$ (dilution infinie) et à une température donnée. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau II.12 et montrés sur la figure II.10.

Tableau II.12 : Volumes molaires partiels à dilution infinie $V_{\varphi_i}^{\infty}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2).

T (K)	$V_{\varphi_1}^{\infty}$	$V_{\varphi_2}^{\infty}$
283.15	176.0448	40.3954
293.15	175.0515	40.8677
303.15	173.2770	40.8342
313.15	167.4548	41.9235

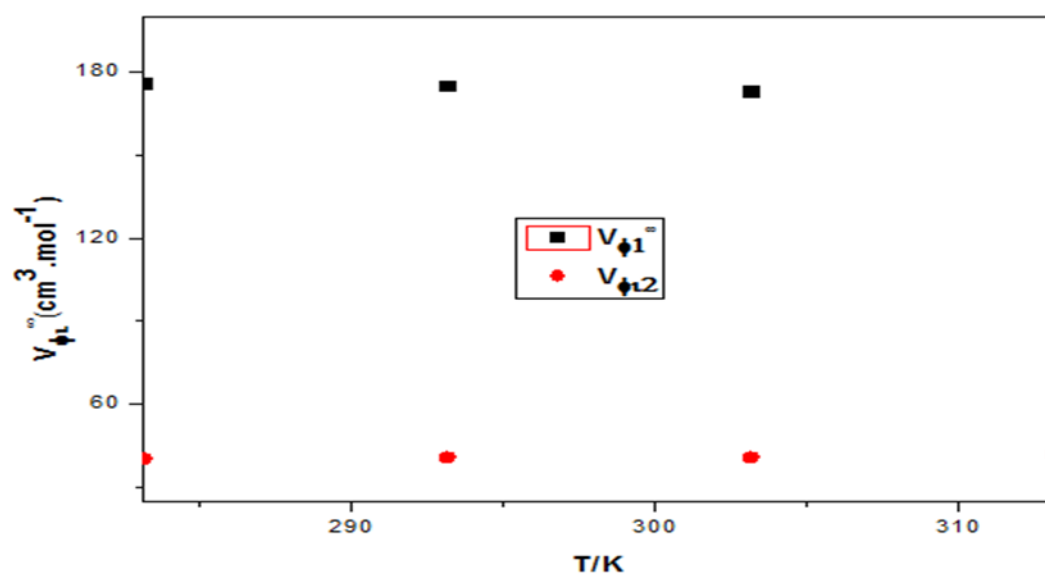


Figure II.10 : Volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2).

Les volumes molaires d'excès à dilution infinie sont obtenus à partir de l'équation :

$$V_i^{E,\infty} = V_{\varphi_i}^{\infty} - V_i^0 \quad \text{II.8}$$

La récapitulation des résultats obtenus est portée sur le tableau II.13. La variation des volumes molaires d'excès à dilution infinie en fonction de la température est représentée sur la figure II.10.

Tableau II.13 : Volumes molaires d'excès à dilution infinie des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol (2).

T/K	$V_1^{E,\infty}$	$V_2^{E,\infty}$
283.15	-14.4186	0.4015
293.15	-16.2946	0.3882
303.15	-18.7797	-0.1332
313.15	-25.1218	0.4515

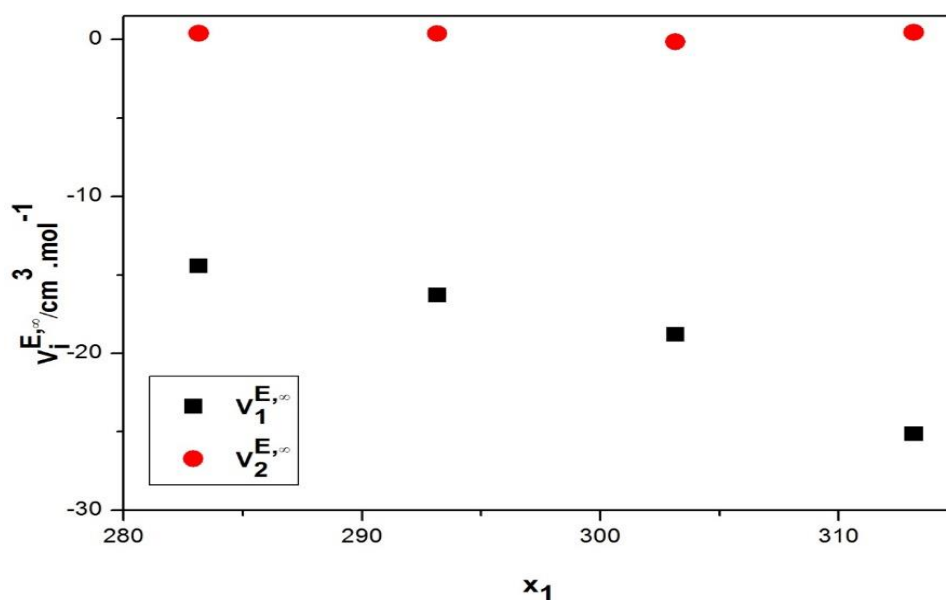


Figure II.11 : Volumes molaires d'excès à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthyl(1) +Méthanol(2)

Les valeurs négatives de $V_1^{E,\infty}$ s'expliquent par une contraction du volume après addition du liquide ionique dans un volume infinie d'alcool. Les interactions électrostatiques LI/alcool sont plus importantes que les interactions ion/ion dans les molécules du liquide ionique pur, ou les interactions dipôle/dipôle dans les molécules d'alcool.

Une augmentation de la température fait diminuer les volumes molaires partiels d'excès à dilution infinie.

2) Système 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate + 2-Propanol

Les volumes molaires apparents des constituants du mélange binaire 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) ont été déterminés en fonction de la composition et aux différentes températures. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau II.14 et représentés sur la figure II.12.

Tableau II.14 : Volumes molaires apparents des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2) à différentes températures.

$V_{\varphi_1}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$				
x_1	283.15K	293.15K	303.15K	313.15K
0.1998	188.6176	189.1148	189.3259	189.2744
0.3016	188.9102	189.5259	189.8887	190.0143
0.4052	189.2521	189.9548	190.4136	190.6519
0.5027	189.5483	190.3039	190.8283	191.1474
0.6014	189.8171	190.6205	191.2004	191.5883
0.8997	190.3014	191.1864	192.0214	192.3653
1.0000	190.4634	191.3462	192.0567	192.5766

$V_{\varphi_2}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$				
x_1	283.15K	293.15K	303.15K	313.15K
0.0000	75.7317	76.4093	77.0440	77.6554
0.1998	75.2708	75.8521	76.3621	76.8310
0.3016	75.0608	75.6230	76.1074	76.5487
0.4052	74.9065	75.4615	75.9246	76.3443
0.5027	74.8066	75.3557	75.8021	76.2106
0.6014	74.7565	75.3145	75.7518	76.1643
0.8997	74.2791	74.9760	76.7262	75.7606

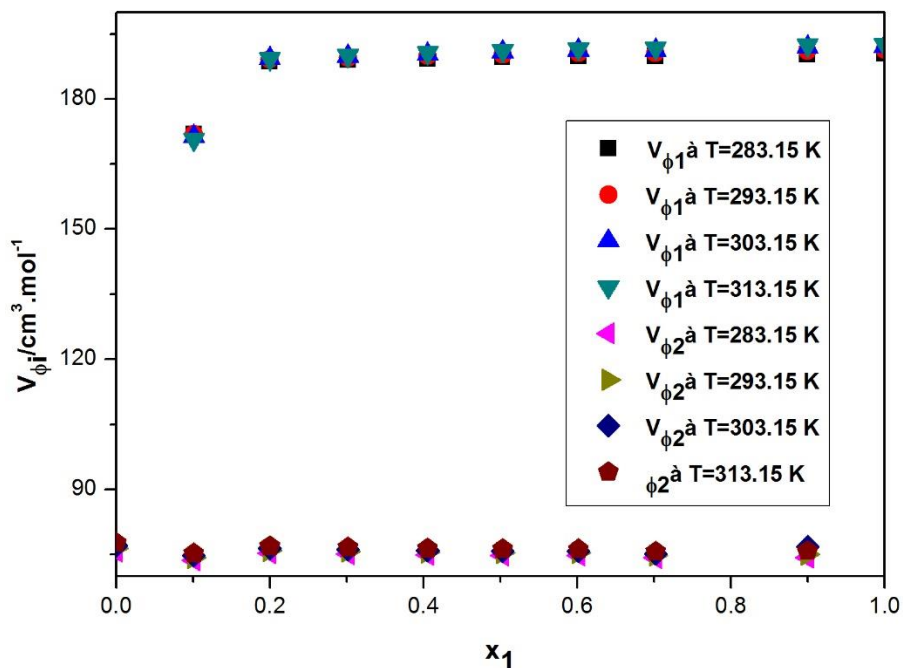


Figure II.12 : Volumes molaires apparents en fonction de la composition des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2).

La figure **II.12** montre l'évolution des volumes molaires apparents en fonction de la composition. D'après cette figure, nous constatons que $V_{\phi 1}$ augmente avec l'augmentation de la fraction molaire du constituant 1. Quant à $V_{\phi 2}$, il est presque constant sur tout le domaine de la fraction molaire.

Notons que la température n'a pas d'influence significative sur les volumes molaires apparents.

Tableau II.15 : Détermination du volume molaire partiel d'excès à dilution infinie.

T/K	$V_{\phi}^{\infty 1}$	$V_{\phi}^{\infty 2}$
283.15	160.5924	73.6915
293.15	160.0816	74.4615
303.15	159.2031	77.1493
313.15	157.7603	75.1588

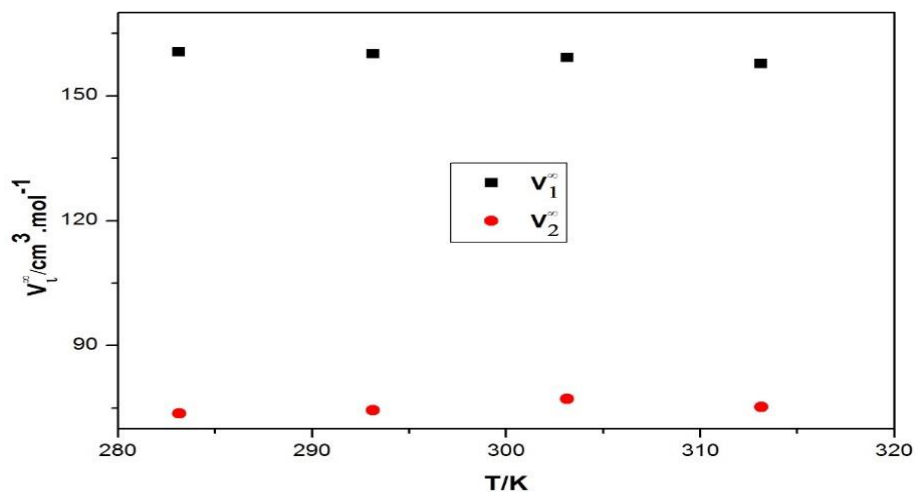


Figure II.13 : Volumes molaires partiels à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2).

Les volumes molaires d'excès à dilution infinie sont obtenus à partir de l'équation II.8.

Tableau II.16 : Volume molaires d'excès à dilution infinie des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-propanol (2).

T/K	$V_1^{E,\infty}$	$V_2^{E,\infty}$
283.15	-29.8710	-2.0402
293.15	-31.2645	-1.9478
303.15	-32.8536	0.1053
313.15	-34.8163	-2.5066

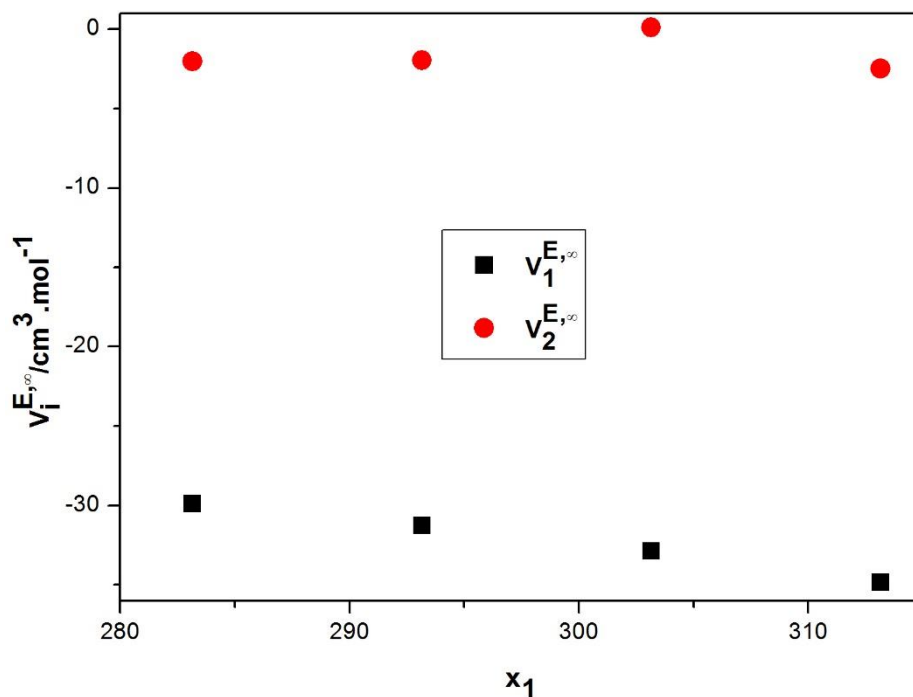


Figure II.14 : Volumes molaires d'excès à dilution infinie en fonction de la température des constituants 1 et 2 du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2)

Les valeurs des volumes molaires partiels d'excès du liquide ionique à dilution infinie $V_1^{E,\infty}$ sont négatives aux différentes températures. Cette variation est due à une contraction du volume après addition du liquide ionique dans un volume d'alcool. La contraction du volume indique que les interactions LI/alcool sont plus importantes que les interactions ion/ion entre les molécules du liquide ionique pur, ou les interactions dipôle/dipôle dans les molécules d'alcool. Les valeurs de $V_2^{E,\infty}$ obtenus pour le 2-Propanol sont aussi négatives dans tout le domaine de la température, excepté la température de 303.15 K. Les valeurs négatives peuvent être expliquées Par une contraction du volume, due à une bonne solvation ionique.

Partie 3

Détermination des variations des indices de réfraction à la température de 293.15 K et des spectres Infrarouge des systèmes binaires étudiés.

Afin de mieux comprendre les interactions intermoléculaires entre les deux constituants des deux mélanges binaires, nous avons déterminé expérimentalement les indices de réfraction de ces systèmes à la température de 293.15 K ainsi que les spectres IR des constituants purs et des mélanges.

II.3.1 Détermination de la variation des indices de réfraction

Les indices de réfraction expérimentaux, déterminés au moyen d'un réfractomètre de type Kruss, schématisé sur la figure II.15, nous ont permis de calculer leur déviation par l'équation :



Figure II.15 : Photo du réfractomètre utilisé.

$$\Delta n_D = n_{Dexp} - [n_{D1}\varphi_1 + n_{D2}\varphi_2] \quad \text{II.9}$$

Où $\varphi_1, \varphi_2, n_{D1}$ et n_{D2} sont respectivement les fractions de volume et les indices de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange, avec :

$$\varphi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{i=1}^2 x_i V_i} \quad \text{II.10}$$

Sachant que : $V_i = \frac{M_i}{\rho_i}$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux **II.16** et **II.17** et représentés sur les figures **II.17** et **II.18**.

Tableau II.17 : variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +méthanol(2)

x_1	n_{D1} (mélange)	Δn_D
0.2879	1.435249	0.005635
0.5031	1.460246	0.005512
0.7501	1.474892	0.004624
0.8973	1.478944	0.002595

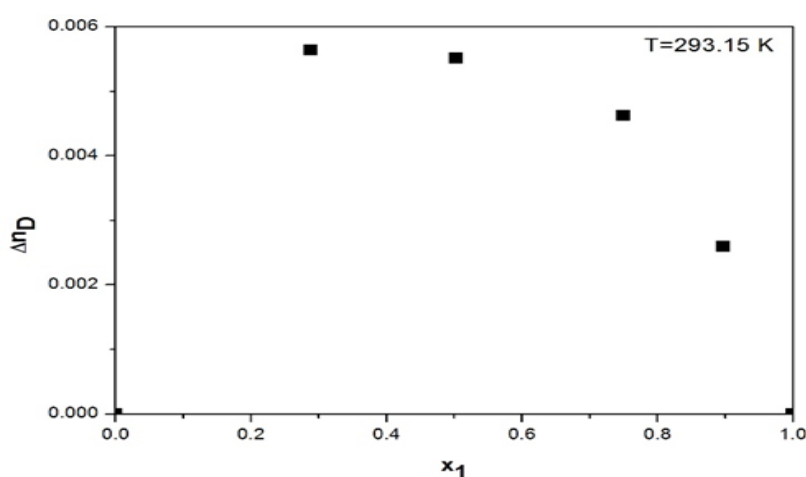


Figure II.16 : Variation de l'indice de réfraction En fonction de la composition du système binaire 1-éthyl 3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +Méthanol(2).

Tableau II.18 : variation de l'indice de réfraction des constituants 1 et 2 du mélange binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +2-propanol(2)

x_1	n_{D2} (mélange)	Δn_D
0.1011	1.405248	0.00461278
0.1998	1.422748	0.00501219
0.4052	1.448142	0.00532178
0.7020	1.468742	0.00335048

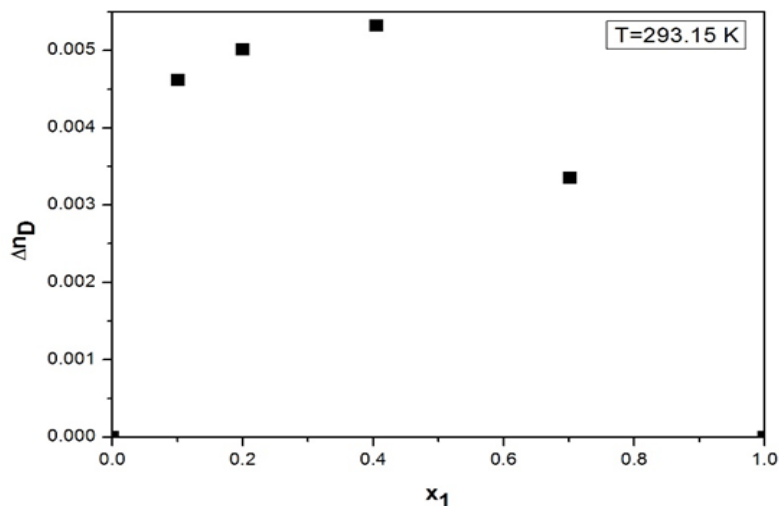


Figure II.17 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition du système binaire 1-éthyl3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol (2).

D'après les deux figures II.16 et II.17, nous constatons que les indices de réfraction des mélanges binaires étudiés, ont une déviation positive, qui peut être expliquée par les fortes interactions entre le liquide ionique et les deux molécules d'alcool.

II.3.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Il y a plusieurs raisons pour expliquer son succès, la spectroscopie IR est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.



Figure II.18 : Photo de l'Infrarouge utilisé

On trace le graphe représentant l'intensité, transmission en fonction de nombre d'onde des Constituants purs et des mélanges. (LI, LI+ Méthanol (0.3) et LI +Méthanol (0.4), Méthanol pur).

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre, représenté sur la figure II.18. Les spectres obtenus des constituants purs, à savoir : 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate, méthanol et 2-propanol, et des mélanges binaires LI+ méthanol et ou 2-propanol, sont représentés sur les figures II.19 a II.20.

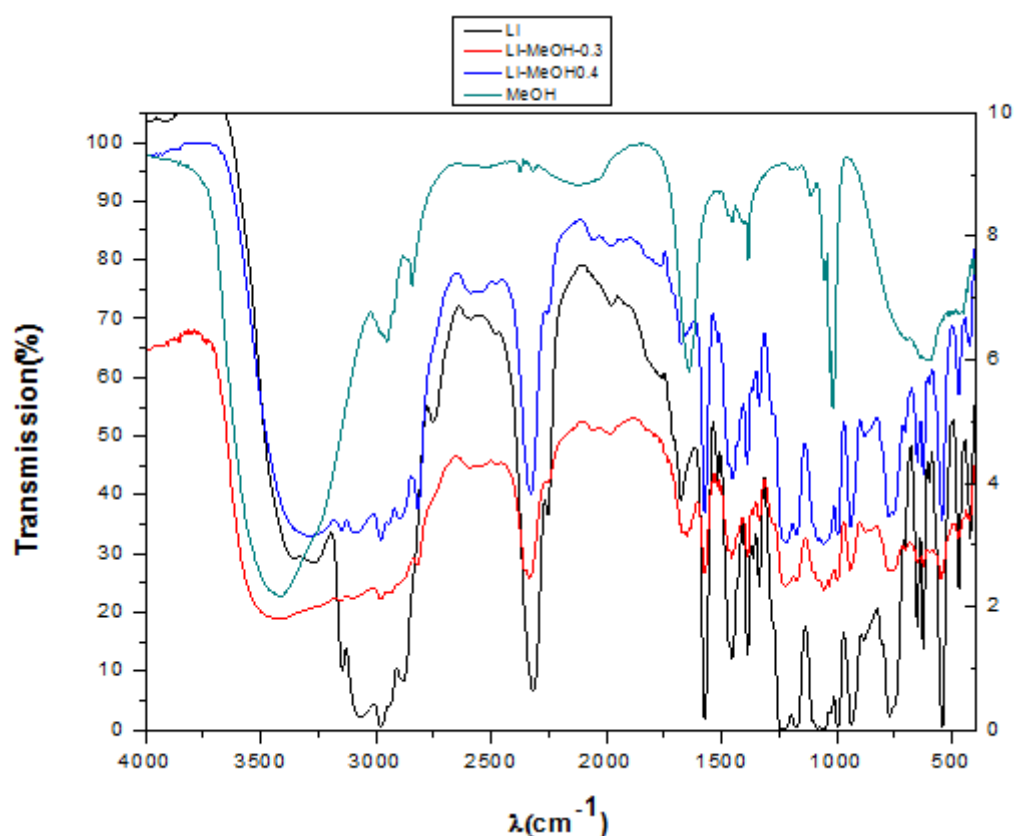


Figure II.19 : Spectre infrarouge des constituants purs 1 et 2 et du mélange binaire (1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + Méthanol(2) aux fractions molaires $x_1=0.3$ et 0.4

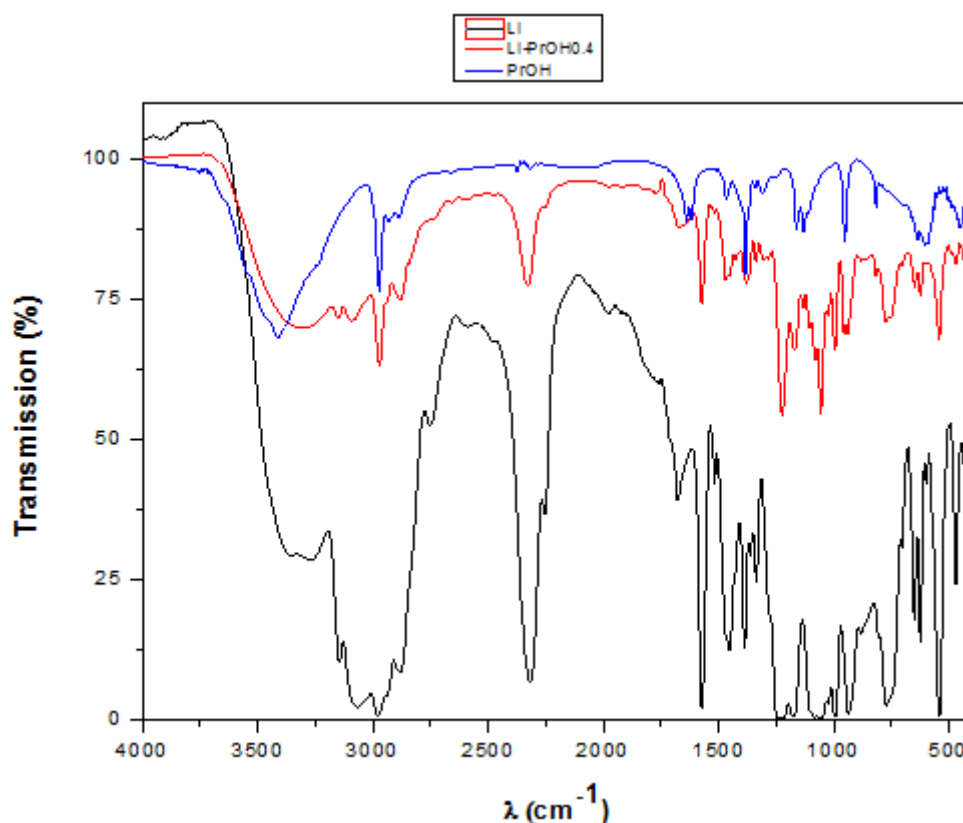


Figure II.20 : Spectre infrarouge des constituants purs 1 et 2 et du mélange binaire (1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) + 2-Propanol(2) à la fraction molaire $x_1=0.4$

D'après les deux spectres nous remarquons un petit décalage des pics qui correspond à la liaison O-H de l'alcool dans le système LI+ Méthanol $x_1=0.3$. Le nombre d'onde est de 3500 cm^{-1} par contre dans le cas de la composition $x_1=0.4$ le nombre d'onde est de 3265 cm^{-1} .

Dans le cas du système LI+ 2-Propanol, il existe un pic large à 3413 cm^{-1} et une bande moyenne à 1248 cm^{-1} relative à la vibration de la liaison C-N du Liquide Ionique. La bande relative C-O devient étroite. Cette modification est due probablement à l'existence de liaison hydrogène.

Conclusion générale

Le travail que nous venons de présenter s'insère dans un programme d'étude des interactions moléculaires en phase condensée. Son objectif était la détermination des grandeurs molaires d'excès de mélanges binaires contenant une diamine. En effet :

Les volumes molaires d'excès de deux systèmes binaires, en l'occurrence : 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate(1) +Méthanol(2) et 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate (1) + 2-Propanol (2), ont été calculés par les mesures de densités, au moyen d'un densimètre de type Anton Paar 5000, dans tout le domaine de la composition et dans un intervalle de température allant de 283.15 à 313.15 K.

Les résultats obtenus des volumes molaires d'excès sont négatifs ce qui s'explique, par l'établissement au sein du mélange des interactions spécifiques, il s'agit de la liaison hydrogène.

Notons, que les volumes molaires d'excès de nos deux systèmes binaires diminuent avec l'augmentation de la température.

Une comparaison des résultats obtenus des volumes molaires d'excès, entre les deux systèmes étudié à 303.15 K, a montré l'existence de fortes interactions intermoléculaires en présence du méthanol, ceci se traduit par des interactions géométriques dues à la différence de taille des deux constituants du mélange.

Les propriétés volumétriques telles que, les volumes molaires partiels et les volumes molaires partiels à dilution infinie des constituants des mélanges ont été déduites à partir de nos données expérimentales directes. Leurs valeurs en fonction de la composition et de la température confirment l'existence des interactions moléculaires citées supra.

Afin d'éclairer mieux les interactions intermoléculaires, nous avons déterminé par les mesures des indices de réfraction, la variation de leur déviation. Les résultats obtenus confirment toujours l'existence des interactions spécifiques.

Une analyse par IR sur les constituants purs et une seule fraction molaire de chacun des deux systèmes binaires étudiés, confirme l'existence de la liaison hydrogène.

Références bibliographiques

- [1] R. Anantharaj, T. Banerjee, *Fuel Process Technol.* 92 (2011) 39–52.
- [2] K. Kedra-Krolik, F. Mutelet, J.-C. Moise, J.-N. Jaubert, *Energy Fuels.* 25 (2011) 1559–1565.
- [3] K. Kedra-Krolik, M. Fabrice, J.-N. Jaubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2296–2306.
- [4] A. Seeberger, A. Jess, *Green Chem.* 12 (2010) 602–608.
- [5] F. Mutelet, P. Carré, A. Skrzypczak, *Fluid Phase Equilibria.* 387 (2015) 59–72.
- [6] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789.
- [7] A. Ayad, F. Mutelet, A. Negadi, W. E. Agree Jr, B. Jiang, A. LU, D. V. Wagle, G. A. Barker, *Journal of Molecular Liquids.* 215 (2016) 176–184.
- [8] K. Tumba, P. Reddy, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodynamics.* 43 (2011) 670–676.
- [9] A. Marciniak, *J. Chem. Thermodynamics.* 43 (2011) 1446–1452.
- [10] U. Domanska, E. V. Lukoshko, *J. Chem. Thermodynamics.* 66 (2013) 144–150.
- [11] M. Krolikowski, M. Krolikowska, *J. Chem. Thermodynamics.* 68 (2014) 138–144.
- [12] K. Tumba, T. Letcher, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem Thermodynamics.* 49 (2012) 46–53.
- [13] K. Tumba, T. Letcher, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem Thermodynamics.* 65 (2013) 159–167.
- [14] K. Padaszynski, U. Domanska, *J. Chem. Thermodynamics.* 60 (2013) 169–178.
- [15] M. Krolikowski, M. Karpinska, M. Krolikowska, *J. Chem. Thermodynamics.* 62 (2013) 17.
- [16] L. K. Jiang, L. S. Wang, C. J. Du, X. Y. Wang, *J. Chem. Thermodynamics.* 70 (2014) 138–146.
- [17] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [18] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459–2477.
- [19] Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627–1636.
- [20] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3671–3677.
- [21] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3447–3452.

- [22] Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4014-4020.
- [23] G.N.Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York. . 1923.
- [24] F. Mutelet, J.-N. Jaubert, *J. Chem. Thermodyn.* *39* (2007) 1144-1150.
- [25] N.I. Malek, S.P. Ijardar, S.B. Oswal, *Thermochim. Acta.* *539* (2012) 71–83.
- [26] F. Allel, F. Mutelet, A. Dahmani, B. Saidat *Journal of Molecular liquids* *220*(2016)243-247.
- [27] Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K.: *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th edn. Wiley–Interscience, New York (1986)
- [28] C.W.Chang, T.L.Hsiung, C.P.C.Hsion Tu, *Fluid Phase Equilibria*, *389* (2015) 28-40.

Références bibliographiques

- [1] R. Anantharaj, T. Banerjee, *Fuel Process Technol.* 92 (2011) 39–52.
- [2] K. Kedra-Krolik, F. Mutelet, J.-C. Moise, J.-N. Jaubert, *Energy Fuels.* 25 (2011) 1559–1565.
- [3] K. Kedra-Krolik, M. Fabrice, J.-N. Jaubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2296–2306.
- [4] A. Seeberger, A. Jess, *Green Chem.* 12 (2010) 602–608.
- [5] F. Mutelet, P. Carré, A. Skrzypczak, *Fluid Phase Equilibria.* 387 (2015) 59–72.
- [6] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789.
- [7] A. Ayad, F. Mutelet, A. Negadi, W. E. Agree Jr, B. Jiang, A. LU, D. V. Wagle, G. A. Barker, *Journal of Molecular Liquids.* 215 (2016) 176–184.
- [8] K. Tumba, P. Reddy, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodynamics.* 43 (2011) 670–676.
- [9] A. Marciniak, *J. Chem. Thermodynamics.* 43 (2011) 1446–1452.
- [10] U. Domanska, E. V. Lukoshko, *J. Chem. Thermodynamics.* 66 (2013) 144–150.
- [11] M. Krolikowski, M. Krolikowska, *J. Chem. Thermodynamics.* 68 (2014) 138–144.
- [12] K. Tumba, T. Letcher, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem Thermodynamics.* 49 (2012) 46–53.
- [13] K. Tumba, T. Letcher, P. Naidoo, D. Ramjugernath, *J. Chem Thermodynamics.* 65 (2013) 159–167.
- [14] K. Padaszynski, U. Domanska, *J. Chem. Thermodynamics.* 60 (2013) 169–178.
- [15] M. Krolikowski, M. Karpinska, M. Krolikowska, *J. Chem. Thermodynamics.* 62 (2013) 17.
- [16] L. K. Jiang, L. S. Wang, C. J. Du, X. Y. Wang, *J. Chem. Thermodynamics.* 70 (2014) 138–146.
- [17] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [18] Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459–2477.
- [19] Herrmann, W. A.; Koecher, C.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627–1636.
- [20] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3671–3677.
- [21] Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3447–3452.

- [22] Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4014-4020.
- [23] G.N.Lewis, M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York. . 1923.
- [24] F. Mutelet, J.-N. Jaubert, *J. Chem. Thermodyn.* *39* (2007) 1144-1150.
- [25] N.I. Malek, S.P. Ijardar, S.B. Oswal, *Thermochim. Acta.* *539* (2012) 71–83.
- [26] F. Allel, F. Mutelet, A. Dahmani, B. Saidat *Journal of Molecular liquids* *220*(2016)243-247.
- [27] Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K.: *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4th edn. Wiley–Interscience, New York (1986)
- [28] C.W.Chang, T.L.Hsiung, C.P.C.Hsion Tu, *Fluid Phase Equilibria*, *389* (2015) 28-40.

Résumé

Les liquides ioniques ont été identifiés en tant qu'une des nouvelles classes des solvants qui donnent la possibilité de transformer les procédés chimiques traditionnels en technologies propres et vertes grâce à leurs propriétés physico-chimiques favorables telle que leur non-volatilité dans l'atmosphère.

Les volumes molaires d'excès des systèmes binaires 1-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate +Méthanol et ou 2-Propanol ont été déterminés à partir des données des densités, mesurées à l'aide d'un dispositif commercial, un densimètre de type Anton-Paar 5000, dans un intervalle de température, allant de 283.15 à 313.15 K. Les résultats obtenus montrent une prédominance des interactions spécifiques, par liaison hydrogène, confirmées par une analyse par Infrarouge ainsi que par les déviations positives des indices de réfraction.

Le lissage des résultats obtenus des volumes molaires d'excès a été effectué en utilisant le polynôme de Redlich-Kister.

Mots-clés : 1-éthyl-3-méthylimidazoliuméthylphosphonate, Volumes molaires d'excès, Volumes molaires apparents, Volumes molaires partiels à dilution infinie.

Sammary

Ionic Liquids have been identified as one of the new classes of solvents that offer opportunities to transform traditional chemical processes into clean, green technologies grace to theirs favorable physicochemical properties, such as their non-volatility in the atmosphere.

Excess molar volumes of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylphosphonate + methanol and / or 2-propanol binary systems were determined from the density data, measured using a commercial device, an Anton type densimeter -Paar 5000 in a temperature range of 283.15 to 313.15 K. The results obtained show a predominance of the specific interactions, by hydrogen bonding, confirmed by infrared analysis as well as by the positive deviations of the refractive indices.

The smoothing of the results obtained from the molar volumes of excess was carried out using the Redlich-Kister polynomial.

Keywords : 1-ethyl-3-methylimidazoliumethylphosphonate, Excess molar volumes, Apparent molar volumes, Partial molar volumes with infinite dilution.

ملخص

وقد تم تحديد السوائل الأيونية باعتبارها واحدة من فئات جديدة من المذيبات التي تعطي إمكانية لتحويل العمليات الكيميائية التقليدية في التكنولوجيات النظيفة والخضراء وذلك بفضل الخصائص الفيزيائية مواتية على أنها غير تقلب في الغلاف الجوي.

تم تحديد الكميات الزائدة الأنظمة الثنائية 1-ايثيل-3-ميثيل اميدازوليوم ايثيل فوسفونات +ميثانول و2-بروبانول من بيانات الكثافة، وتقاس باستخدام جهاز التجاري، نوع انطون بار-5000-مقياس الكثافة في درجة حرارة تتراوح من 283،15-313.15 أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها غلبة تفاعلات محددة، الرابطة الهيدروجينية، والتي أكدتها تحليل الأشعة تحت الحمراء، فضلا عن الانحرافات الإيجابية للمؤشرات الانكسار.

تم إجراء تمهيد لنتائج مجلدات الرحي الزائدة باستخدام متعدد الحدود ريدش-كيسنار

الكلمات المفتاحية: 1-ايثيل-3-ميثيل اميدازوليوم ايثيل فوسفونات، وحجم المولي الزائدة، وحجم المولي واضحة، وحجم مولي جزئية في التخفيف اللانهائي