

**UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA**

**Faculté des Sciences appliquées  
Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de  
MASTER**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière : Pétrochimie**

**Spécialité : Génie de Raffinage**

**Présenté par le binôme :**

**LEMLEM ROUMAÏSSA**

**MÂROUF FAIZA**

**Thème**

**Evaluation et Prédiction de l'inflammabilité des liquides  
ioniques**

**Soutenues le : 06 juillet 2019**

**Devant le jury :**

<b>Dr. Baamer Lotfi</b>	<b>Président</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Pr. Sakhri lakhder</b>	<b>Examineur</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Dr. Ben Zahi Khadidja</b>	<b>Co-Encadreur</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Dr. Mokadem Khadra</b>	<b>Encadreur</b>	<b>UKM Ouargla</b>

**Année Universitaire :2018/2019**



## *Dédicace :*

*Je dédie ce mémoire de fin d'étude À :*

- *Mes chers parents qui sont la raison de mon existence et qui m'ont couvert de l'amour, de leur soutien moral et du courage qui m'ont offert : (Mon père « Mohammed») Que Dieu le garde pour nous. (Ma mère « Ben hniche Ghazala » qui m'a apporté l'amour, l'affection sans faille qui est la source de mon bonheur.*
- *Tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin à réaliser ce mémoire.*
- *Tous mes amis sans exception chacun par son nom.*

*Mârouf Faïza*

## *Dédicace :*

*Je dédie ce mémoire de fin d'étude À :*

- *Mes chers parents qui sont la raison de mon existence et qui m'ont couvert de l'amour, de leur soutien moral et du courage qui m'ont offert : (Mon père « Omer ») Que Dieu le garde pour nous. (Ma mère « Khamgani Khadidja » qui m'a apporté l'amour, l'affection sans faille qui est la source de mon bonheur.*
- *Tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin à réaliser ce mémoire.*
- *Tous mes amis sans exception chacun par son nom.*

*Lemlem Roumaïssa*

## **Remercîment :**

*-Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donnée le courage, la patience, la volonté et l'énergie pour poursuivre nos étude et de réaliser ce travail.*

*-Nous tenons aussi très chaleureusement à remercier **Mme Mokadem Khadra**, qui nous a confié ce sujet de fin d'étude, de nous avoir encadrer durant ce travail et ainsi son accueil, hospitalité, patience ,disponibilité et son professionnalisme....et qui nous a donnée sincèrement un très grand plaisir de travailler à ses côtés pendant ces mois.*

*-Nous remercions aussi le co-encadreur **Mme Benzahî Khadidja** .*

*-Nous remercions le président et les membres du jury.*

*-Nous remercions nos amis et l'ensemble des étudiants.*

## Liste des tableaux

Tableau I. 1. Exemple d'anions de LIs.....	5
Tableau I. 2:Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.....	8
Tableau I. 3 :Comparaison de liquides ioniques avec solvants organique .....	10
Tableau II. 1:Comparaison entre la méthode de contribution d'interaction de groupes et contribution des groupes.....	19
Tableau II. 2: Les structures chimiques des cations et des anions utilisés .....	21
Tableau II. 3: Les valeurs des propriétés étudiées utilisées.....	23
Tableau III. 1: Exemple concret de prévision pour le point d'éclair utilisant le modèle de CIG et CG des quelques liquides ioniques:.....	27
Tableau III. 2: Contribution de l'interaction de groupe pour le point d'éclair .....	28
Tableau III. 3: Contribution de groupe pour point d'éclair .....	29
Tableau III. 4 : Exemple concret de prévision pour le point d'ébullition utilisant le modèle de CIG et CG des quelques liquides ioniques .....	30
Tableau III. 5: Contribution de l'interaction de groupe pour le point d'ébullition :.....	31
Tableau III. 6: Contribution de group pour point d'ébullition.....	32
Tableau III. 7: Résultat du modèle de régression pour les deux propriétés.....	35
Tableau III. 8:Les valeurs du pourcentage de l'average relative erreur (AAPE%) pour les familles de LIs .....	35
Tableau III. 9: Les résultats de module statistique pour les deux méthodes. ....	36

## Liste des figures :

Figure I. 1: Les LIs, un sous-ensemble des sels fondus .....	4
Figure I. 1: Quelques type des cations des LIs .....	5
Figure I. 1 : Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionique liquide in organique synthèse" dans Web of Science .....	8
Figure I. 2 : Schéma d'imidazolium. ....	8
Figure I. 1. Evolution historique de LIs. ....	12
Figure I. 1. Quelques des applications des liquides ioniques. ....	15
Figure II. 1: Un algorithme pour calculer toute propriété de la formule moléculaire en utilisant CIG avec la méthode de division de véhicule .....	18
Figure II. 2: Un diagramme représentant les étapes de la sélection de la base de données. ....	22
Figure III. 1 : Le triangle de feu. ....	26
Figure III. 2 : Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'éclair en utilisant la méthode de la contribution interaction de groupe. ....	33
Figure III. 3 : Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'éclair en utilisant la méthode de la contribution de groupe. ....	33
Figure III. 4 : Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'ébullition en utilisant la méthode de la contribution interaction de groupe. ....	34
Figure III. 5 : Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'ébullition en utilisant la méthode de la contribution de groupe. ....	34

## Nomenclature :



## **Abréviation :**

AAE : Average Absolue ErreurTapez une équation ici.

ARE :Average relative Erreur

R<sup>2</sup> : coefficient de corrélation

## Sommaire :

Introduction générale :.....	1
<b>Chapitre I :Etat de l'art des liquides ioniques</b>	
I.1- Introduction .....	4
I.2- Généralités sur les liquides ioniques.....	4
I.2.1- Définition .....	4
I.2.2- Historique .....	6
I.2.3- Nomenclature et acronymes des LIs .....	8
I.2.4- Propriétés des liquides ioniques .....	9
I.2.5- Génération de liquides ioniques .....	11
I.2.6- Prix des liquides ioniques .....	13
I.2.7- Méthodes d'estimation des propriétés des liquides ioniques .....	13
I.2.7.1- Estimation de QSPR .....	13
I.2.7.2- Estimation de GC .....	13
I.2.8-Utilisations .....	14
I.3- Conclusion .....	15
<b>Chapitre II: Outils et techniques utilisés</b>	
II.1-Introduction .....	17
II .2-Propriétés étudiées .....	17
II.2.1-Point d'ébullition.....	17
II.2.2-Point d'éclair.....	17
II.3-Descriptions des méthodes.....	17
II.4-Technique de la méthode d'estimation des propriétés.....	20
II.4.1--Base de données.....	20
II.4.2-Sélection de base de données.....	21
II.4.2.1-Point d'éclair .....	22
II.4.2.2-Point d'ébullition.....	22

II.5.1-Fonction d'objectif.....	23
II.5.2-Précision .....	23
II.5.3- Validation .....	24
II.6 -Conclusion .....	24
<b>Chapitre III: Résultat et discussion</b>	
III.1-Introduction .....	26
III.2-Résultat .....	26
III.2.1-Point d'éclair .....	26
III.2.2–Point d'ébullition.....	29
III-3.Discussion des résultats .....	32
III.4-Conclusion .....	37
Conclusion générale .....	39 <b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Référence .....	40

### Introduction générale :

L'un des principaux objectifs de la chimie de synthèse moderne est de rechercher des processus et des méthodes respectant l'environnement. En général, les réactions de microchimie sont réalisées dans des solvants moléculaires, souvent de nature organique. En particulier, remplacer ou même éliminer les solvants organiques par des membres de la famille des composés organiques volatils (COV) responsables de la dégradation de la couche d'ozone et qui participe aussi au réchauffement de la planète. Dans le domaine de la synthèse, il est souvent nécessaire de communiquer avec des entités interactives, d'ajuster la viscosité du système et d'assurer le rôle de tampon thermique. Cependant, cet inconfort provoque des défauts inacceptables dans notre société (toxicité, inflammabilité, émissions de COV). Parmi les différentes manières, la chimie ionique est particulièrement prometteuse pour son remplacement.

Les liquides ioniques constituent une nouvelle classe de matériaux ioniques purs qui ressemblent au sel et qui seront liquides à des températures inhabituellement basses. Aussi appelé sels fondus, électrolytes liquides. Sels solubles et sels ioniques liquides. Les fluides ioniques ont été découverts depuis plus de 100 ans mais n'ont pas attiré l'attention des chercheurs chimistes à l'époque. Mais ces dernières années ont suscité un intérêt considérable et ont été ajoutées à la chimie générale et qui sont devenues un lieu approprié pour les chercheurs en raison de leurs propriétés intéressantes. Les propriétés de ce nouvel ensemble de solvants répondent aux normes requises, telles que la pression de vapeur semi-nulle, qui empêche toute évaporation (et donc toute pollution de l'air) et permet son recyclage. Un grand nombre de groupes d'anions organiques et d'ions génèrent une variété de liquides ioniques. Les groupes les plus souhaitables sont l'imidazolium, ammonium, phosphonium, périolium, périidium, guanidium, isocinolinium, pipéridium, morpholinium et le selvonium. En conséquence, des milliers de liquides ioniques peuvent être synthétisés en théorie à travers de différents types de cations et d'anions. De plus, les LI peuvent être conçus pour des applications spécifiques avant la synthèse. À cet égard, les modèles prédictifs peuvent jouer un rôle important en liant les propriétés physiques et chimiques des LI en synthétisant le composant des ions, des anions ou d'autres LI.

En conséquence, les liquides ioniques peuvent être utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que l'extraction et la séparation, l'industrie des batteries, les piles

combustibles. Panneaux solaires Polymères et traitement de la biomasse, Galvanoplastie, lubrifiants, recyclage des déchets, séparation des gaz et captage du dioxyde de carbone, et autre utilisation [1].

L'objectif de cette étude est de créer de modèles prédictifs précis pour prédire les propriétés physiques des liquides ioniques, qui sont plus complexes mais ont moins de contraintes. À cet effet, les bases de données possibles sont collectées en vue d'un travail expérimental pour les deux propriétés. La méthode de contribution d'interaction de groupe a été utilisée pour estimer ces deux propriétés qui n'était pas utilisée auparavant dans l'estimation des fluides ioniques appliquée par Marréro(1999)[2]et Mokadem et al(2016).[3][4]

Pour atteindre cet objectif, plusieurs étapes doivent être suivies pour produire un modèle prédictif. Dans ce procédé nous devons noter les cas suivante:

1. Les propriétés ont identifiées, La propriété spécifiée doit contenir un nombre raisonnable de points de données et les modèles de la littérature devraient contenir au moins un défaut tel que la complexité, une précision faible, un grand nombre de paramètres, un nombre limité de véhicules pris en charge, etc.
2. Nous avons essayé de collecter toutes les données disponibles à partir de plusieurs références et d'examiner les données récentes publiées la littérature.
3. L'ensemble de données a été soigneusement vérifié pour filtrer les redondances et les fausses données. - Une méthode mathématique a été choisie et le modèle développé. Si le modèle n'a pas une bonne résolution, la méthode mathématique sera modifiée. Ce travail à été réalisés en trois étapes :

I :Etat de l'art des liquides ioniques, une étude théorique sur les liquides ioniques, leurs propriétés , leurs applications et leurs prix.

II : Les outils et les techniques utilisés, nous avons définie les méthodes utilisés, les bases de données et d'expliquer leur principes.

III : Résultats et discussion, on a fait une analyse de ces résultats on comparant avec d'autres méthodes de contribution.

# Chapitre I

Etat de l'art des  
Liquides Ioniques

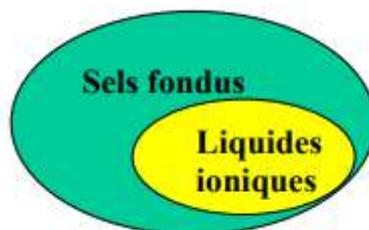
## I.1- Introduction :

Les Liquides ioniques [LIs] sont connus sous différentes appellations : " room température moltsalts", "Ionique Fluides" plus " liquide organique salts". Une question se pose alors forment-ils une nouvelle classe de matériaux, ou s'agit-il d'une nouvelle nomenclature pour illustrer ce que l'on appelait traditionnellement les sels fondus ? Dans ce chapitre, cette question est abordée avec un aperçu sur l'historique de ces liquides. Leurs propriétés uniques révélées par des études fondamentales ont attiré l'attention non seulement des chercheurs mais également des industriels. Rapidement, ces nouveaux matériaux sont devenus incontournables dans des applications visant l'énergie et l'environnement.

## I.2- Généralités sur les liquides ioniques:

### I.2.1- Définition [5] :

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau), Dans le cas idéal, 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 ( $>10^6$ ) et en constante évolution.



*Figure I. 1: Les LIs, 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 hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazolium diversément 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, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyl et allyl, alcynes ou encore nitriles. Des cations chiraux ont également été synthétisés.

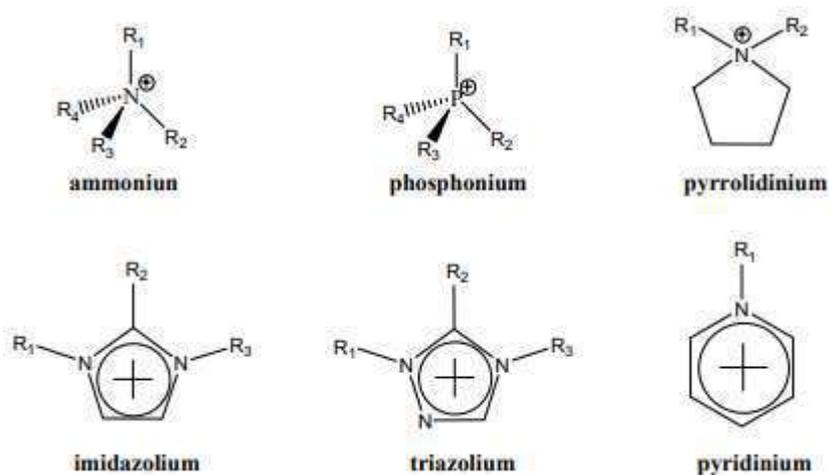


Figure I. 2: Quelques type descations des LIs

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 1). Les anions tétrafluoroborate ( $BF_4^-$ ) et hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ) 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 ( $CF_3CO_2^-$ ) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : [ $CF_3SO_3^-$ ,  $C_4F_9SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$  et  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ] 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.

Tableau I. 1. Exemple d'anions de LIs

Anions inorganiques	Anions organiques
$BF_4^-$ , $PF_6^-$ , $NO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $Al_xCl_{(3x+1)}^-$ , $SbF_6^-$ , $AsF_6^-$ , $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$ , $CuCl_2^-$ , $AuCl_4^-$ , $ZnCl_3^-$ , $SnCl_3^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	$CH_3CO_2^-$ , $CH_3SO_4^-$ , $C_3H_5SO_3^- (=OTs)$ , $CF_3CO_2^-$ , $C(CF_3SO_2)_3$ , $(CF_3SO_2)_3C^- (=OTf)$ , $N(SO_2CF_3)^-2 (=NTf_2)$ , $Br_4^-$ , $R_3BOH^-$

**I.2.2- Historique :**

Le premier liquide ionique a été découvert en 1888 par Gabriele Wainerà la température ambiante, avec un point de fusion de 52-55 ° C. Le nitrate d'éthylammonium ( $\text{EtNH}_3\text{NO}_3$ ) et la méthode de préparation du premier liquide ionique au XIXe siècle ont été conçues selon la méthode de Friedel Kraft. Au cours de la réaction de Friedel & Kraft entre le benzène et le chlorométhane stimulés par l'acide de Lewis,  $\text{AlCl}_3$ , la deuxième phase est présentée sous la forme d'une "huile rouge". Le professeur Jerry Atwood de l'Université du Missouri déterminera ultérieurement la structure de ce composé par l'apparition de la résonance magnétique nucléaire et correspond au complexe médiatisé, supposé précédemment, de la réaction de Friedel & Kraft: sel de l'heptadichloroaluminate.[5]

Des sels liquides de nitrate d'alkylumonium ont été découverts au début du XXe siècle, notamment du nitrate d'éthylammonium (Walden, 1914) avec un point de fusion de 12 ° C. Ces découvertes ont marqué le début de l'ère des liquides ioniques tels qu'ils sont connus aujourd'hui. Un programme visant à développer ce type de véhicule sera lancé dans des applications telles que les fluides de propulsion pour l'artillerie navale et navale et conduira à la découverte de nitrates plus complexes et à l'acquisition de nombreux brevets.[5]

En 1934, Grenash obtint l'ingéniosité d'utiliser les fluides ioniques comme solvant pour la cellulose.

Dans les années 1960, John Yok développa une méthode pour préparer un liquide à partir d'une combinaison de deux chlorure de cuivre solide et de deux chlorure d'ammonium. Exactement en 1961, Bloom avait le terme "liquides ioniques" sur les sels fondus.

Au début des années 1970, des recherches ont été menées sur un nouveau type de LI, appelé clathrates liquides, breveté pour l'extraction de pétrole à partir de schiste et de chauffage au charbon. [5]

L'armée de l'air américaine a également lancé un projet scientifique visant à améliorer les propriétés des batteries thermiques contenant un électrolyte chloré ( $\text{LiCl} - \text{KCl}$ ) d'un point de fusion de 355 ° C. Directement allé à utiliser du chloro ammonium avec un point de fusion de 107 ° C Chlorure d'aluminium base et halogénure 1 - alkyl pyridinium Cependant, il a été noté que le taux de diminution du pyridinium, qui a conduit au lancement d'un nouveau projet de

recherche à la fin des années 1980, vise à obtenir des sels à une température normale et consiste en un cation plus solide.

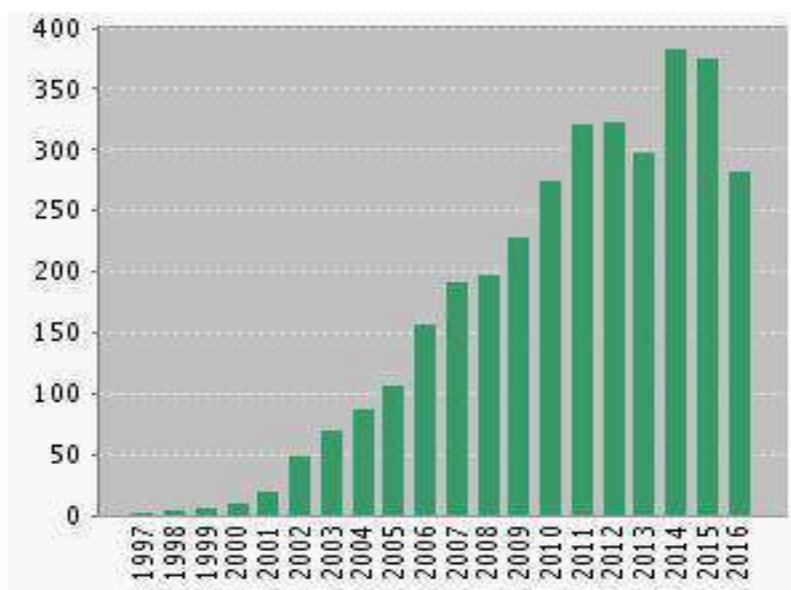
Au début des années 90, les [LIs] ont vu leurs applications se développer et couvrir des domaines d'application plus vastes, tels que la synthèse organique, la catalyse chimique, la chimie électrique et les solvants [5]

Sur le plan industriel, l'Institut Français du Pétrole (IFP) a lancé en 1998 un procédé industriel de production de l'octane de nickel dissous (ISO) dans un catalyseur ionique.

En 2000, plus de 65 chercheurs ont organisé un atelier de l'OTAN sur les fluides ioniques industriels, intitulé "Application industrielle écologique des liquides ioniques". En 2005 première conférence sur la grippe ionique s'est tenue à Salzbourg, en Autriche. Plus de 400 participants venus de 33 pays, dont Rogers, Siddon et Holberry, représentants de la US Environmental Protection Agency, ont été les premiers chimistes à mettre au point des solvants pouvant être récupérés. En 2010, les applications TSIL ont été introduites la tâche des "liquides ioniques spécifiques".

L'intérêt croissant pour les [LI] se reflète dans l'explosion bibliographique vieille de 15 ans. Ainsi, le nombre de publications sur les [LI] est passé de 50 par an en 1995 à 450 par an en 2002 et finalement à plus de 2400. [6]

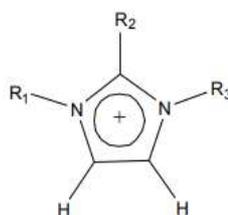
Jusqu'à présent, des découvertes sont en cours pour expliquer comment les fluides ioniques interagissent avec les espèces pour moduler leur activité. La figure ci-dessous montre les recherches menées au cours des 20 dernières années (figure I.3).



**Figure I. 3 :** Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionique liquide in organique synthèse" dans Web of Science [7].

### I.2.3- Nomenclature et acronymes des LIs :[5]

La nomenclature des liquides ioniques varie énormément en fonction des communautés auxquels les articles s'adressent.



**Figure I. 4 :** Schéma d'imidazolium.

**Tableau I. 2:**Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums

Nom de cation	Acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1-butyl-2,3diméthylimidazolium	BMMIM	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

**I.2.4- Propriétés des liquides ioniques [5]:**

Les propriétés physico-chimiques sont très dépendantes de la pureté du produit et varient beaucoup avec la présence d'eau ou d'ions halogénures.

Les propriétés des liquides ioniques purs dépendent de la taille et de la nature des ions qui les composent ; ainsi par exemple :

- avec des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou trifluoroacétates ils sont hydrophiles (solubles dans l'eau)
- avec  $\text{PF}_6^-$  ou bis (triflyl) amide ils sont hydrophobes et forment deux phases liquides avec l'eau.

- Une des raisons qui explique leur faible point de fusion, alors que leur nature ionique pouvait faire penser le contraire, est que leurs constituants sont généralement asymétriques ; cette asymétrie rend plus difficile leur arrangement en structure fortement ordonnée avec, donc, un réseau de grande énergie. De fait, leur structure cristalline de faible énergie entraîne un point de fusion relativement bas.

La distribution des charges sur les ions est aussi un facteur intervenant sur le point de fusion. Plus la taille des ions est importante et donc la charge délocalisée dans l'espace et plus le point de fusion est bas. On remarque ce phénomène par exemple, avec des structures aromatiques qui participent à cette délocalisation.

- Ils ont une forte viscosité ; elle s'explique par les importantes interactions entre les ions qui les composent et qui entraînent une moins grande mobilité de l'ensemble.
- Ils ont une stabilité thermique et chimique élevée.

Les liquides ioniques ayant un anion faiblement nucléophile sont stables jusqu'à 400°C.

Ils sont ininflammables sauf les nitrates et les picrates.

- Ils sont bons conducteurs de l'électricité.

La conductivité ionique d'un électrolyte est l'aptitude qu'il a à se laisser traverser par un courant électrique ; plus celle-ci est grande et meilleure est la qualité du liquide ionique comme électrolyte. En général une forte viscosité diminue la conductivité ionique. Ainsi EMIM- $\text{BF}_4$  a une viscosité à 25°C de  $25,7 \cdot 10^{-3}$  Pa.s et une conductivité à 25°C de  $14 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> tandis que BMIM-BF<sub>4</sub> (même anion avec un groupement butyle à la place d'un groupement éthyle dans le cation) a une viscosité à 25°C de 180.10<sup>-3</sup> Pa.s et une conductivité à 25°C de 3,5 mS.cm<sup>-1</sup> ; on voit donc qu'on a intérêt à utiliser des liquides ioniques de faible viscosité si on les destine à être des électrolytes.

- Ils possèdent une tension de vapeur très faible et donc une faible volatilité qui permet une séparation facile des produits dissous, par distillation, et évite une exposition aux vapeurs non contrôlées.

On peut facilement les régénérer et les recycler.

- Ils sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser.

Toutes ces qualités vont dans le sens d'une chimie propre.

- Leur toxicité dépend de leur composition. Sont notablement toxiques ceux ayant PF<sub>6</sub><sup>-</sup> comme anion ou les ions imidazolium comme cation, la toxicité augmentant avec la longueur des chaînes alkyles.

**Tableau I. 3 : Comparaison de liquides ioniques avec solvants organique [8].**

Propriété	Solvants Organique	Liquides Ionique
Nombre de solvants	>1000	>1000 000
Applicabilité	Fonction unique	Multifonction
Capacité catalytique	Rare	Commun et accordable
Chiralité	Rare	Commun et accordable
Pression de vapeur	Obéit à l'équation Clausius-Clapeyron	Négligeable dans des conditions normales
Inflammabilité	Généralement inflammable	Généralement inflammable
Salvation	Faiblement solvatant	Frotementsolvant
Tenabilité	Gamme limitée de solvants disponible	Gamme illimitée signifie << solvants de créateurs
Polarité	Les concepts de polarité conventionnels s'appliquent	concepts Polarité discutables
Cout	Normalement pas cher	2 à 100 fois le cout des solvants organiques
Recyclabilité	Impératif vert	Impératif économique
Viscosité [cP]	0.2–100	22–40 000
Densité [g· cm <sup>-3</sup> ]	0.6–1.7	0.8–3.3
Réfractive index	1.3–1.6	1.5–2.2

**I.2.5- Génération de liquides ioniques [9]:**

Le premier liquide ionique (nitrate d'ammonium) a été découvert en 1914 par Walden. La première génération de liquides ioniques était caractérisée par l'utilisation de cations tels que les dérivés de dialkylimidazolium et d'alkylpyridinium et d'anions tels que les chloroaluminates et d'autres halogénures métalliques décrits comme toxiques et non biodégradables. Cette génération d'IL était sensible à l'oxygène (instable dans l'eau et l'air) et ne pouvait être traitée que sous l'influence de  $AlCl_3$ .

La deuxième génération de la première génération se caractérisait par sa stabilité dans l'eau et dans l'air, les anions eau-oxygène étant remplacés par des halogénures ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) ou des anions tels que  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  et  $C_6H_5CO_2^-$ . Des cations tels que dialkylimidazolium ou alkylpyridinium ont été conservés et de l'ammonium et du phosphonium ont été ajoutés. Cela a attiré une grande attention dans divers domaines.

La troisième génération de liquides ioniques est basée sur des anions plus stables et stables telles que  $2-CF_3SO_2^-$ , des sucres, des acides aminés ou organique ou du sulfate d'alkyle. Les cations et / ou les anions utilisés sont biodégradables, facilement disponibles et présentent une toxicité moindre. Il est plus imperméable que la deuxième génération.

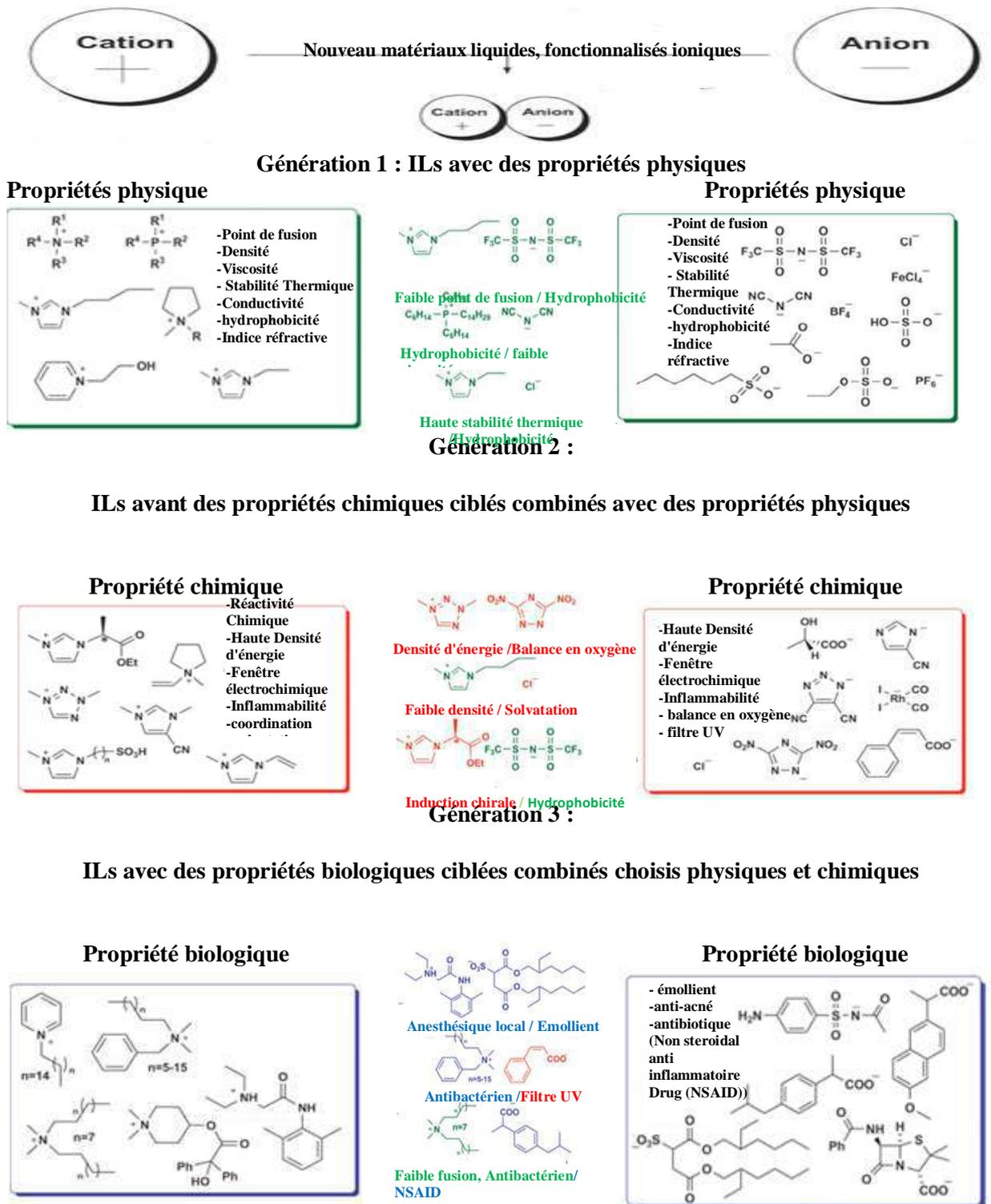


Figure I. 5. Evolution historique de LI. [10]

**I.2.6- Prix des liquides ioniques :**

Holberry et al. (2002) ont essayé de préparer des liquides ioniques à faible coût 1-méthylimidazolium à un coût de 65 \$ US pour le diméthyle de sulfate (250g) et 30 \$ US de diethylsulfate. La préparation du fluide est évidemment beaucoup plus chère que les solvants et catalyseurs conventionnels.

Les prix des liquides les plus utilisés vendus dans Sigma-Aldrich :

1-ethyl-1-methylpyrolidiniumtetrafluoroborat (50g, 468euros), 1-ethyl-3-methylimidazoliumhexaflorophosphate (50g, 326 euros) et 1-butyl-3-methylimidazolium bromide (5g, 94.4euros) .[11]

**I.2.7- Méthodes d'estimation des propriétés des liquides ioniques :**

Plusieurs méthodes ont été trouvées pour estimer et prédire certaines propriétés de la formule détaillée groupe contribution (GC) et de la relation de Quantitative Structure-Propriétés Relationship (QSPR). [10]

**I.2.7.1- Estimation de QSPR :**

Le principe des méthodes QSPR est, comme leur nom l'indique, de mettre en place une relation mathématique reliant de manière quantitative des propriétés moléculaires aussi bien électroniques que géométriques, appelées descripteurs, avec une observable macroscopique (activité biologique, toxicité, propriété physico-chimique, etc.), pour une série de composés chimiques similaires à l'aide de méthodes d'analyses de données. Aussi la forme générale de modèle est :

$$\text{Propriété} = f(\text{Structure})$$

L'objectif d'une telle méthode est donc d'analyser les données structurales afin de détecter les facteurs déterminants pour la propriété mesurée. [12]

**I.2.7.2- Estimation de GC :**

Nous supposons ainsi qu'une molécule se compose de plusieurs groupes de fonctions et d'une propriété composite pouvant être estimée sous forme de somme des contributions. Tous les groupes fonctionnels d'une partie contribuent à une propriété pouvant être obtenue à l'aide de

données empiriques ou de matériaux contenant un groupe fonctionnel. Cette méthode est difficile à identifier les groupes.[13]

### **I.2.8-Utilisations [14] :**

Les liquides ioniques font l'objet de développements pour des applications dans plusieurs domaines :

- comme solvants pour la synthèse et la catalyse (bio) organique et organométallique.
- comme solvants pour la séparation de molécules ou de métaux par extraction liquide-liquide ou par extraction supercritique au CO<sub>2</sub>.
- comme électrolytes pour l'électrochimie.
- comme composés pour la chimie analytique (support de phases stationnaires chromatographiques, revêtement capillaire, additifs de phase mobile ou électrolyte support).

Dans le domaine du cycle électronucléaire, les liquides ioniques possèdent des propriétés physico-chimiques attractives. Ces propriétés physico-chimiques sont modulables suivant la nature du cation et de l'anion constituant le liquide ionique.

Des études de plus en plus nombreuses sont menées suivant deux axes d'études. Premièrement, les liquides ioniques peuvent être envisagés comme solvant de séparation pour l'extraction liquide-liquide en raison de leur faible tension de vapeur. Deuxièmement, les liquides ioniques peuvent être envisagés comme électrolyte en raison de leur bonne conductivité et de leur large fenêtre d'électro activité .Schéma d'applications dans le domaine des liquides ioniquesfigure (I .6)

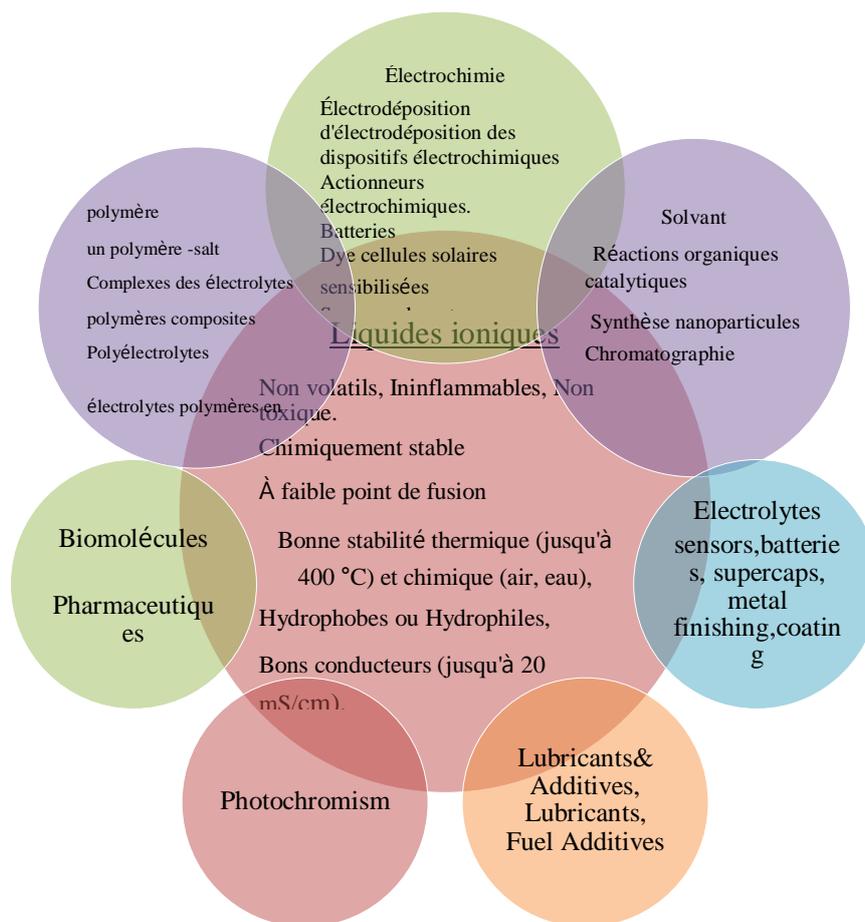


Figure I. 6. Quelques applications des liquides ioniques.

### I.3- Conclusion :

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides différents de tous les sels solubles dans les liquides dont le taux de fusion est inférieur à 100 ° C. Les liquides ioniques consistent en un cation organique, associé à un anion organique ou inorganique de taille variable, dont les propriétés physiques et chimiques sont essentielles :

- La température de fusion est variable selon le choix de l'anion.
- La viscosité des liquides ioniques plus élevée que viscosités de l'eau.
- Une pression de vapeur saturante faible.
- La densité de liquide ionique diminue quand la longueur de la chaîne alkyle augmente.

Ces propriétés ont éveillé un grand intérêt due à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels.

Chapitre II :

Outils et techniques

Utilisés

**II.1-Introduction :**

Dans ce chapitre, une définition du "point éclair et du point d'ébullition" et les méthodes de modélisation utilisées pour estimer les propriétés des liquides ioniques ont été données en clarifiant le principe et le mode de fonctionnement de la contribution d'interaction des groupes. Nous essayons également de donner une idée détaillée de la technique d'estimation des propriétés de certains liquides ioniques, en commençant par une explication détaillée de la base de données utilisée pour décrire les groupes ioniques en termes de collecte et de sélection de valeurs.

**II .2-Propriétés étudiées :****II.2.1-Point d'ébullition :**

le point d'ébullition est la température à laquelle la substance passe de l'état liquide à l'état gazeux. Par définition, le point d'ébullition est une température à laquelle la pression exercée par l'environnement sur un liquide est égale à la pression exercée par la vapeur du liquide[15], mesurée par le kelvin.

**II.2.2-Point d'éclair :**

Le point d'éclair est la température la plus basse pouvant former un mélange inflammable avec de l'air à une pression de 101.32 Pa. Est associé à une inflammabilité minimale, qui correspond à la concentration minimale de carburant dans le mélange air-carburant [16]. Le point d'éclair varie en fonction du fluide et de l'inflammabilité. L'inflammabilité est un facteur important dans la mise au point de pratiques de stockage sûres pour les liquides purs ou les mélanges, mesurée par le kelvin.

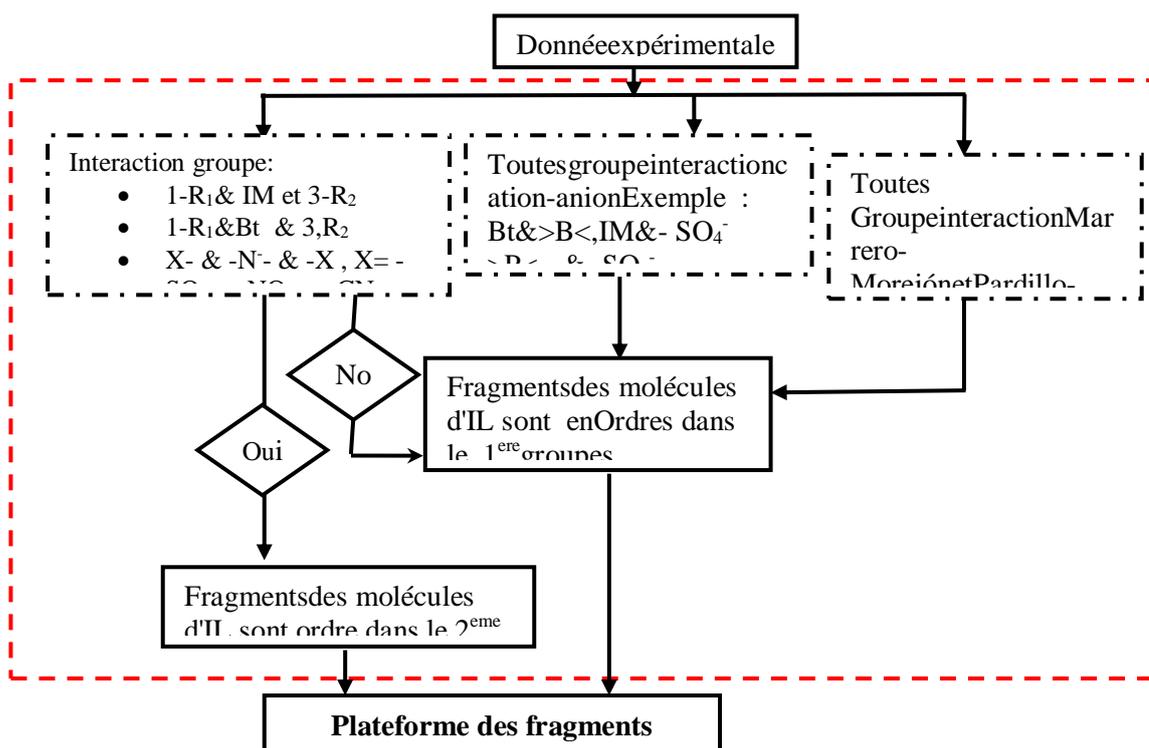
**II.3-Descriptions des méthodes :**

Dans ce travail, les propriétés des composés sont considérées pour être des modèles mathématiques en fonction des paramètres dépendants de la structure moléculaire. Ces propriétés peuvent être calculées par la sommation du nombre de fois de chaque interaction de groupe présent dans la molécule.

Le principe de base utilisé pour fragmenter la structure moléculaire des [LIs], prend en considération les interactions entre deux groupes simples (par exemple CH<sub>3</sub>-&-CH<sub>2</sub>-) et les interactions entre un cation et anion (interactions des groupes simples >N<<sup>+</sup> & Cl<sup>-</sup>) et du second ordre utilise les contributions d'interactions binaires entre des groupes de liaison (par exemple. -CN-, &-N- &-CN). La méthode a été proposée par Marrero-Morejón et Pardillo-Fontdevila (1999).[2] .et mokadem et al. .[3][4] . La procédure du calcul utilisée pour élaborer les modèles qui est présentée à la **Fig. II.1**. Et L'équation (II.1) est prédite des propriétés (**P**) en utilisant un équation suivante :

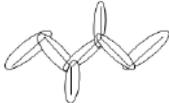
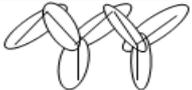
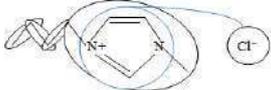
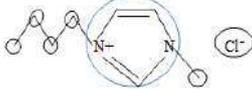
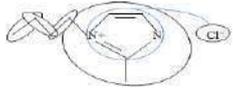
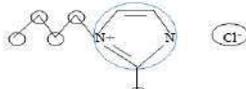
$$P = A + \sum_j n_j \Delta c_j + \sum_k m_k \Delta c_k \text{ Eq. (II.1)}$$

Où **n<sub>j</sub>** et **m<sub>k</sub>** sont le nombre du premier ordre et du second ordre des groupes de type j et k dans la molécule. Respectivement. **Δc<sub>j</sub>** et **Δc<sub>k</sub>** sont des contributions d'interactions pour le premier ordre et le second ordre respectivement. **A** est constante.[10]



**Figure II. 1: Un algorithme pour calculer toute propriété de la formule moléculaire en utilisant CIG avec la méthode de division de véhicule .[10]**

Tableau II. 1: Comparaison de la méthode de contribution d'interaction de groupes et contribution des groupes.

	méthode	Formule	Groupes
Composés Organique Octane $C_8H_{18}$	Contribution interaction des groupes (CIG)	 3,4-Diméthyle hexane	CH3 & -CH2- 2
			-CH2- & >CH- 2
		CH3 & >CH- 2	
		>CH- & >CH- 1	
	Contribution des groupes (CG)	 2,4-Diméthyle hexane	CH3- & >CH- 3
			>CH- & -CH2- 3
CH3 & -CH2- 1			
Liquide ionique $C_8H_{15}ClN_2$	Contribution interaction des groupes (CIG)	 1-Butyl-3-méthylimidazolium chloride	CH3 & -CH2- 1
			-CH2- & -CH2- 2
	Contribution des groupes (CG)	 1-Butyl-3-méthylimidazolium chloride	CH3 & IM & -CH2- 1
			IM & Cl- 1
			CH3 & -CH2- 1
			CH3 & IM & -CH2- 1
Contribution interaction des groupes (CIG)	 1-Butyl-2-méthylimidazolium chloride	IM & -2CH3 1	
		IM & Cl- 1	
		IM & Cl- 1	
Contribution des groupes (CG)	 1-butyl-2-méthylimidazolium chloride	CH3 2	
		CH2 3	
		IM 1	
			Cl- 1

## II.4-Technique de la méthode d'estimation des propriétés :

### II.4.1--Base de données :

132 valeurs de données ont été préparées pour le point d'éclair[19-33] et les points d'ébullition[24][33-37] sous forme de base de données pour cette étude, comprenant :

9 cation :

Ammonium[N], Imidazolium[IM], Choline[Chl], Anilinium[Anl], Hydronium[Hyd],

Germanium[Ger], Pyridinium[Pry], Pyrazolium[Py] , Phosphonium[P].

18 Anion :

Bis(trifluorimethylsulfonyl)imide[NTF<sub>2</sub>], Formates[FM], Triflates[TF], Hydrogène sulfates[HSO<sub>4</sub>], Dihydrogenphosphates[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], Difluorides[HF<sub>2</sub>], Salicylate[Salc], Hexafluorophosphate[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], Tetrafluoroborate[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], Nitrates[N], Dicynamide[dca], Ethylsulfate[ESO<sub>4</sub>], Octylsulfate[OSO<sub>4</sub>], Bromide[Br<sup>-</sup>], Chloride[Cl<sup>-</sup>], Thiocyanate[SCN<sup>-</sup>], Carbonate[Crb], Alkylphosphate[Alp] .

Le tableau suivant représente structure chimique des cations et des ions utilisés dans les liquides ioniques :

Tableau II. 2: Les structures chimiques des cations et des anions utilisés

Cation				
	Pyridinium	Sulfonium	Phosphonium	Imidazolium
	Aminoacide	Cholinium	Oxazolidinium	Morpholinium
Triazolium		Pyrimidine	Ammonium	
Anions	$AlCl_4^-$	$S^- \equiv N$	$R_1-COO^-$	$NO_3^-$
	Tetrachloroaluminate	Thiocyanate	Alkylsulfate	Nitrate
	Dialkylphosphate	Trifluoromethylsulfonate	Alkylsulfate	bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide
	Dicnnyde	Bicarbonate	Sulfonate	Hexafluorophosphate
	$R_1COO^-$		$CF_3SO_3^-$	$BF_4^-$
	Carboxylates	Alkylsulfate	Trifluoromethylsulfonate	Tetrafluoroborate
$Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$	$CF_3COO^-$			
Halide	Trifluoroacetate			

#### II.4.2-Sélection de base de données :

La qualité des valeurs expérimentales sélectionnées pour le développement d'un modèle est très importante pour obtenir de bons résultats. Le critère de base pour la sélection des valeurs expérimentales pour un ensemble de données est le nombre, la diversité et la fréquence des valeurs expérimentales dans plusieurs références et doit être mesuré avec les mêmes conditions expérimentales avec une grande précision. 80% bases de données ont été utilisées pour obtenir le modèle et les autres ont été utilisées pour le test de validation.

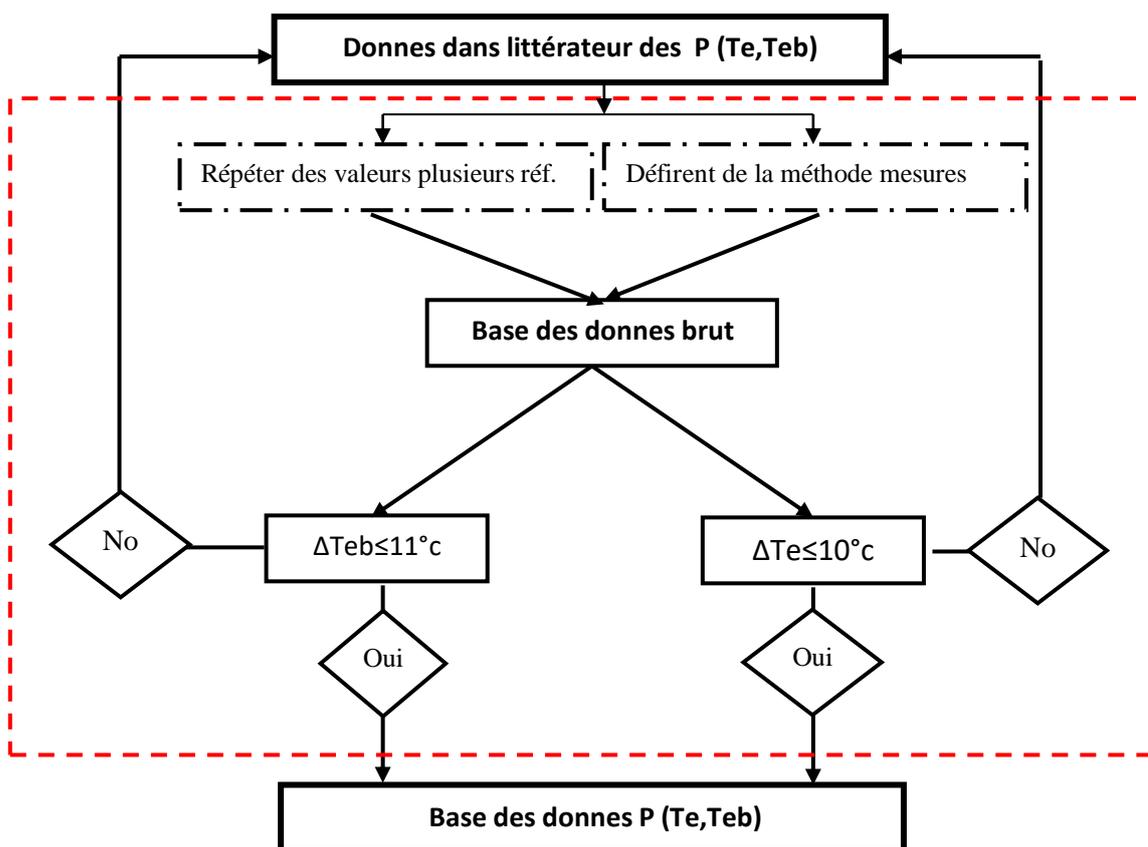


Figure II. 2: Un diagramme représentant les étapes de la sélection de la base de données.

#### II.4.2.1-Point d'éclair :

Pour étudier cette propriété, nous avons utilisé une base de données contenant 56 valeurs pour le point d'éclair de certains liquides ioniques en différent de groupe, la plupart des points d'éclair obtenus par analyse expérimentale.

#### II.4.2.2-Point d'ébullition:

pour développer cette fonctionnalité, nous avons utilisé une base de données contenant des valeurs expérimentales de 76 valeurs pour le point d'ébullition de certains liquides ioniques, dont la plupart ont été obtenues par analyse expérimentale.

Tableau II. 3: Les valeurs des propriétés étudiées utilisées

Propriétés/groupes		Point d'ébullition		Point d'éclair	
		No LIs	% LIs	No LIs	% LIs
Limites de la propriété		102-658.1		1-467	
Imidazolium	IM	18	23.68	46	82.14
Ammonium	N	51	67.10	3	5.35
Phosponium	P	-	-	2	3.57
Pyrazolium	Pr	-	-	1	1.78
Germanium	Gr	2	2.63	2	3.57
Hydronium	Hyd	3	3.94	-	-
Anilinium	Anl	1	1.31	-	-
Choline	Chl	1	1.31	2	3.57
Total		76		56	

### II.5.1-Fonction d'objectif:

La fonction d'objectif a été donnée par l'équation suivante :

$$F = \sum_{i=1}^n P_i^{Exp} - P_i^{cal} \quad \text{Eq. II. 2}$$

Où les exposants Exp et Cal se réfèrent à des valeurs expérimentales et calculées respectivement. Tandis que i représente un liquide ionique.

### II.5.2-Précision:

La précision de la méthode a été évaluée en utilisant l'écart absolu moyen(AAE), l'écart relatif moyen (AAPE%) et le coefficient de corrélation( $R^2$ ) qui ont été calculés comme suit :

$$AAE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |p_i^{exp} - p_i^{cal}| \quad \text{Eq. II. 3}$$

$$\%AAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{cal}}{p_i^{exp}} - 1 \right| \text{ Eq. II. 4}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{cal}}{(p_i^{ext} - p_i^{exp})} \right|^2}{\sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{cal}}{(p_i^{exp} - \text{average } p_i^{exp})} \right|^2} \text{ Eq. II. 5}$$

### II.5.3- Validation :

La validation de test est la méthode pour estimer la véritable performance du modèle, car si l'ensemble du test est correctement sélectionné, il est exactement égal à l'utilisation future du modèle, les substances qui sont complètement inconnues du modèle sont prédites et généralement obtenus sur base :

- Choix des points des validations sont aléatoires.
- Les nombres points des validations super 20% qui obtenu max du  $R^2$ .
- plus par des familles des intégrées dans des points des validations.

### II.6 -Conclusion :

Dans ce chapitre, les outils et technique utilisés nous avons :

- A été définie les propriétés étudiée.
- Explication de la base de données utilisée de 132 liquides ioniques pour les deux propriétés.
- On a expliqué les principes des méthodes basées dans la prédiction des propriétés de l'inflammable.

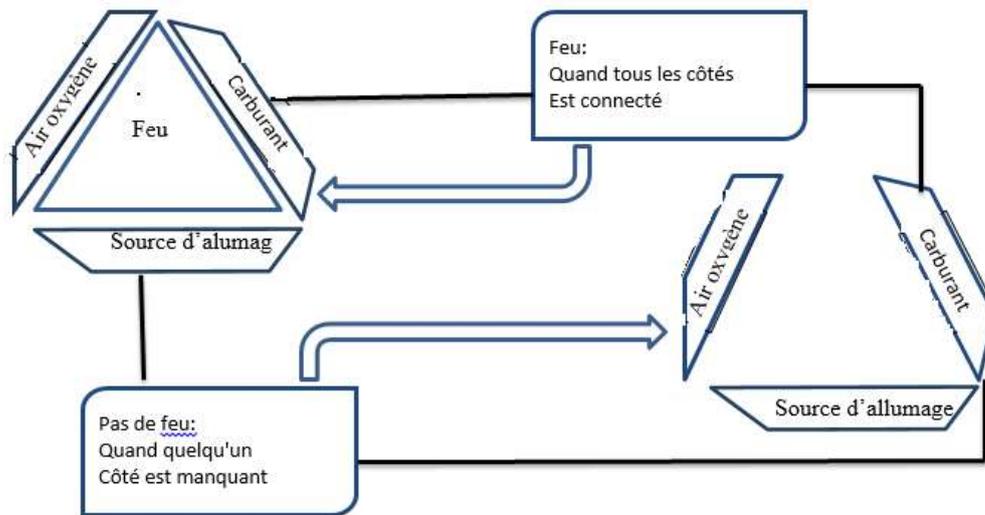
Chapitre III :

Résultats et discussion

### III.1-Introduction :

Les éléments essentiels à la combustion sont le carburant, l'oxydant et une source d'inflammation.

Ces éléments sont illustrés par le triangle de tir illustré à la figure [III.1]



**Figure III. 1 : Le triangle de feu.**

En raison de l'intérêt croissant que suscitent les fluides ioniques, il est important de décrire les propriétés inflammables de ces liquides pour éviter tout risque d'incendie ou d'explosion résultant du traitement des liquides ioniques. Ce chapitre décrit les propriétés inflammables des liquides ioniques: donnez une leçon en donnant une estimation des points d'ébullition et du point d'éclair.

### III.2-Résultat :

#### III.2.1-Point d'éclair :

Quelques définitions communes relatives aux incendies et aux explosions sont données; Combustion ou incendie, température d'auto-inflammation (A<sub>T</sub>); Limites d'inflammabilité (LFL et UFL), point d'éclair (T<sub>e</sub>),....

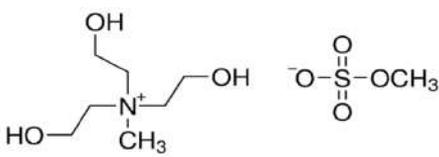
Le point d'éclair (T<sub>e</sub>) est l'une des propriétés physiques principales utilisées pour déterminer les risques d'incendie et d'explosion de liquides [18]

La température d'éclair est définie comme la température la plus basse et la vapeur dans le liquide est un mélange combustible contenant de l'air à une pression de 101.325 pascal. est une propriété inflammable et dépend de la structure moléculaire et la méthode des contributions des interactions des groupes et contribution de groupe. A été appliqué pour prédiction les équations suivantes ont été obtenues :

$$Té(^{\circ}C) = A + \sum_j n_j \Delta C_j + \sum_k m_k \Delta D_k \text{ EQ III. 1}$$

$$Té(^{\circ}C)_{CG} = B + \sum_j n_j \Delta C_j \text{ EQ III.2}$$

**Tableau III. 1:** Exemple concret de prévision pour le point d'éclair utilisant le modèle de CIG et CG des quelques liquides ioniques:

$Té(^{\circ}C) = A + \sum_j n_j \Delta C_j + \sum_k m_k \Delta D_k$					
$Té(^{\circ}C)_{CG} = B + \sum_j n_j \Delta C_j$					
Composé	$Té^{Exp}(^{\circ}C)$	Interaction	Fragment	Contribution	
 <p>Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methyl sulfate</p>	198 <sup>°C</sup>	CH <sub>2</sub> &CH <sub>2</sub>	3	7.404	
		O&H	3	14.775	
		CH <sub>2</sub> &O	3	53.416	
		CH <sub>3</sub> &N <sup>+</sup>	1	0	
		CH <sub>2</sub> &N <sup>+</sup>	3	0	
		SO <sub>4</sub> &N <sup>+</sup>	1	-128.787	
		SO <sub>4</sub> &CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0	
		$Te_{CIG}^{cal}(^{\circ}C)=197.998$			
		AAPE%=0.001			
		CH <sub>3</sub>	2	19.210	
CH <sub>2</sub>	6	4.672			
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1	-109.973			
N <sup>+</sup>	1	10.309			
OH	3	73.211			
$Te_{CG}^{cal}(^{\circ}C) = 204.221$					
AAPE%=3.14					

La contribution des interactions des groupes et contribution de groupe à l'estimation du point d'éclair est indiquée dans les tableaux (2,3) respectivement.

**Tableau III. 2: Contribution de l'interaction de groupe pour le point d'éclair :**

	<b>Interaction</b>	<b>Contribution</b>		<b>Interaction</b>	<b>Contribution</b>
1	CH3- et IM et -CH2-	Mo2kadem@gmail.com	23	IM et -N--	
2	CH3 et IM et H		24	IM et- SO3-	
3	-SO2- et -N-- et -SO2-		25	IM et PO4-	
4	CH3 et -CH2-		26	IM et SO4-	
5	CH3 et -CO-		27	IM et PF6-	
6	CH3 et -CO2-		28	IM et -CO2-	
7	CH3 et -SO3-		29	IM et BF4-	
8	CH3 et Ge		30	IM et AlCl3	
9	CH3 et -SO4-		31	IM et -SCN	
10	CH2- et -CH2-		32	Pyraz et CH3	
11	CH2- et- SO4-		33	Pyraz et SO4	
12	CH2 -et> P<		34	PO4-et CH3	
13	CH2 -et-O		35	N et -CH3	
14	CH2 et Ge		36	N et Br-	
15	>C<ou et>C-- -SO2-		37	N et -CH2-	
16	>C<et -F		38	N et SO4-2	
17	>C< et SO3		39	N et -CO2-	
18	H et -SO4-		40	>P< et -N--	
19	H et -O-		41	>P< et Cl-	
20	IM et 2-CH3		42	Ge et Cl-	
21	IM et Cl-		43	Bz et -OH	
22	IM et Br- ou Br		44	Bz et -CO2	

Tableau III. 3: Contribution de groupe pour point d'éclair

	Interaction	Contribution		Interaction	Contribution
1	CH3	<a href="mailto:Mo2kadem@gmail.com">Mo2kadem@gmail.com</a>	13	F	
2	CH2		14	CO2-	
3	>C<		15	AlCl4-	
4	H+		16	SCN-	
5	SO <sup>-2</sup>		17	>P<	
6	SO2		18	SO3-	
7	PF6		19	CN	
8	BF4		20	Pyrz	
9	Br		21	>N<	
10	Cl-		22	OH	
11	N-		23	Bz	
12	IM		24	Gr	

### III.2.2–Point d'ébullition :

Le point d'ébullition est une propriété des liquides ioniques inflammables , comme il dépend de la structure moléculaire de la méthode des contributions des interactions des groupes et contribution de groupe. A été appliqué pour prédiction les équations suivantes ont été obtenues :

$$Teb_{CIG}(^{\circ}C) = A + \sum_j n_j \Delta C_j + \sum_k m_k \Delta D_k \text{ EQ III.3}$$

$$Teb(^{\circ}C)_{CG} = B + \sum_j n_j \Delta C_j \text{ EQ III.4}$$

**Tableau III. 4 : Exemple concret de prévision pour le point d'ébullition utilisant le modèle de CIG et CG des quelques liquides ioniques:**

$$Teb_{CIG}(\text{°C}) = A + \sum_j n_j \Delta C_j + \sum_k m_k \Delta D_k$$

$$Teb(\text{°C})_{CG} = B + \sum_j n_j \Delta C_j$$

Composé	Teb <sup>Exp</sup> (°C)	Interaction	Fragment	Contribution
	327.3	CH3&CH2	1	-30.451
		CH2&CH2	4	1.022
		CH3&IM&CH2	1	226.654
		IM&PF6-	1	-142.594
		$Teb_{CIG}^{cal}(\text{°C}) = 322.05$		AAPE%=1.60
1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	327.3	CH3	2	-19.412
		-CH2-	5	9.278
		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1	-148.638
		IM	1	-183.555
$Teb_{CG}^{cal}(\text{°C}) = 315.39$		AAPE%=3.63		

Les résultats de la contribution des interactions des groupes et contribution de groupe à l'estimation du point d'ébullition sont indiqués dans les tableaux (5.6) respectivement.

Tableau III. 5: Contribution de l'interaction de groupe pour le point d'ébullition :

	Interaction	Contribution		Interaction	Contribution
1	H et IM et -H	Mo2kadem@gmail.com	23	IM et -N--	
2	CH3- et IM et -H		24	IM et- SO3-	
3	CH3- et IM et -CH2-		25	IM et BF4-	
4	-SO2- et -N-- et -SO2-		26	IM et SO4	
5	CH3 et -CH2-		27	N et -H	
6	CH3 et -O-		28	N et -CH3	
7	CH2- et -CH2-		29	N et -CH2-	
8	CH2- et -CO2-		30	N et NO3-	
9	CH2- et -O-		31	N ou - N- et -SO3-	
10	CH2- et- SO4-		32	N et -PO4-	
11	CH2- et- SO3-		33	N et SO4-2	
12	>C< ou >C--et-SO2-		34	N et CO2	
13	>C<et -SO3-		35	N et >C--	
14	>C<et -F		36	N et Bz	
15	H et -CO2-		37	N et H2F-	
16	H et -O-		38	guan et -CH3	
17	H et -PO4-		39	guan et -CH2-	
18	H et -SO4-		40	Guan et BF4	
19	BZ et -O-		41	Ge et -CH3	
20	BZ et -CO2-		42	Ge et -CH2-	
21	IM et 2-CH3		43	Ge et Cl-	
22	IM et PF6-				

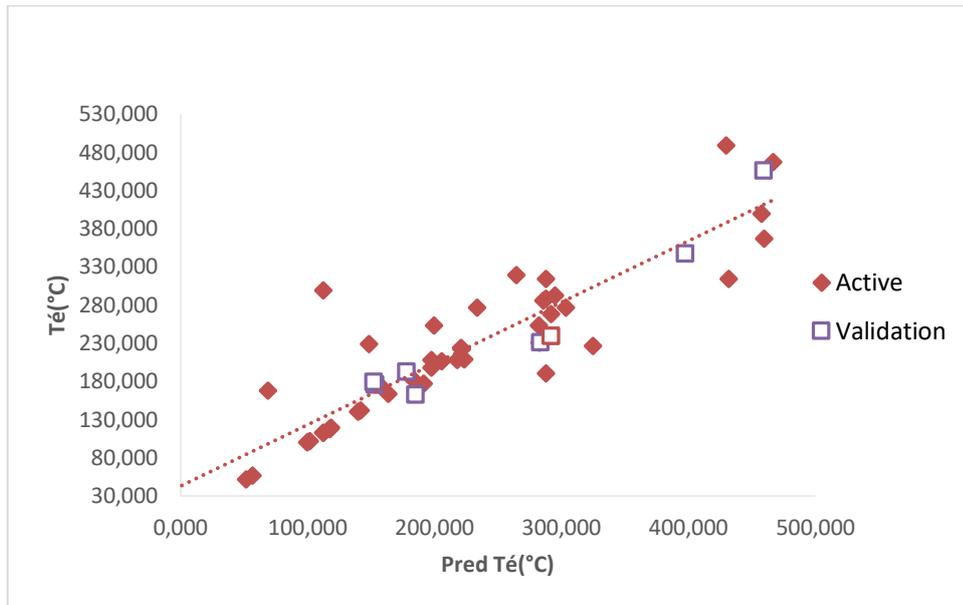
Tableau III. 6: Contribution de group pour point d'ébullition:

	Interaction	Contribution		Interaction	Contribution
1	CH3	<a href="mailto:Mo2kadem@gmail.com">Mo2kadem@gmail.com</a>	14	SO4-	
2	CH2		15	SO3-	
3	OH		16	SO2	
4	>C<		17	F	
5	PF6-		18	H	
6	BF4-		19	H3O-	
7	Cl-		20	NO3-	
8	AlCl4-		21	HOO-	
9	CN		22	PO4-	
10	IM		23	Gr	
11	N-		24	Bz	
12	>N<		25	H2N	
13	CO2-		26	Guan	

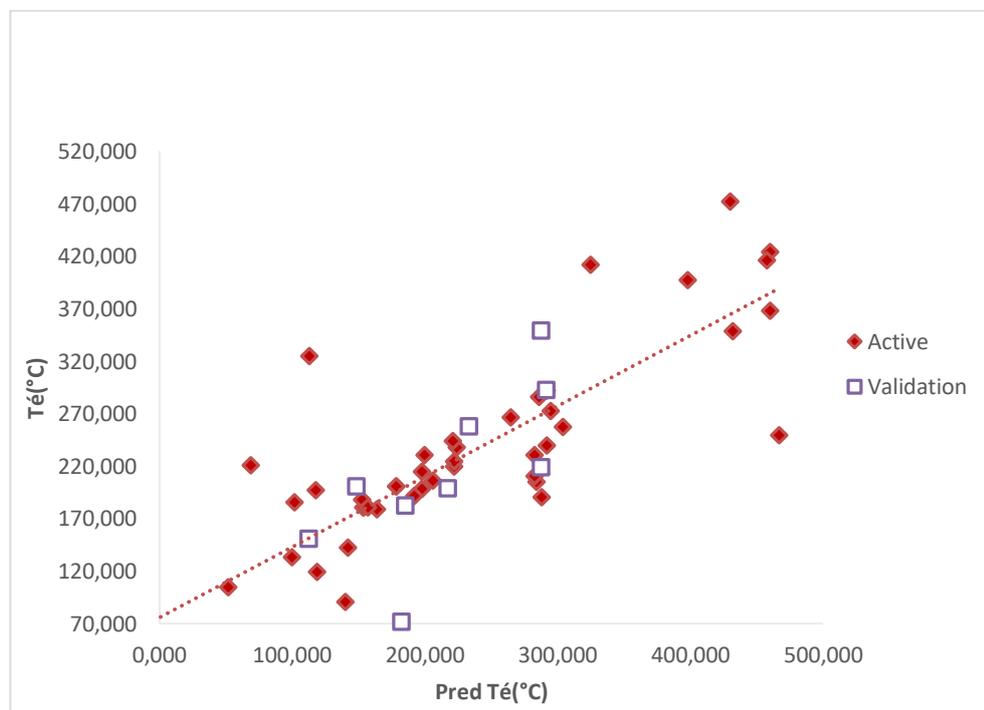
### III-3.Discussion des résultats:

Le graphe 1 et 3 représente la relation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédictive du point d'ébullition et le point d'éclair, dans ce graphe, nous constatons qu'il y a une convergence entre les points expérimentaux et les points prédictive au milieu de la courbe, ce qui indique la cohérence et la convergence des valeurs prédictive à partir des valeurs expérimentales à l'aide d'un modèle développé pour estimer cette propriété des liquides ioniques.

➤ Point d'éclair

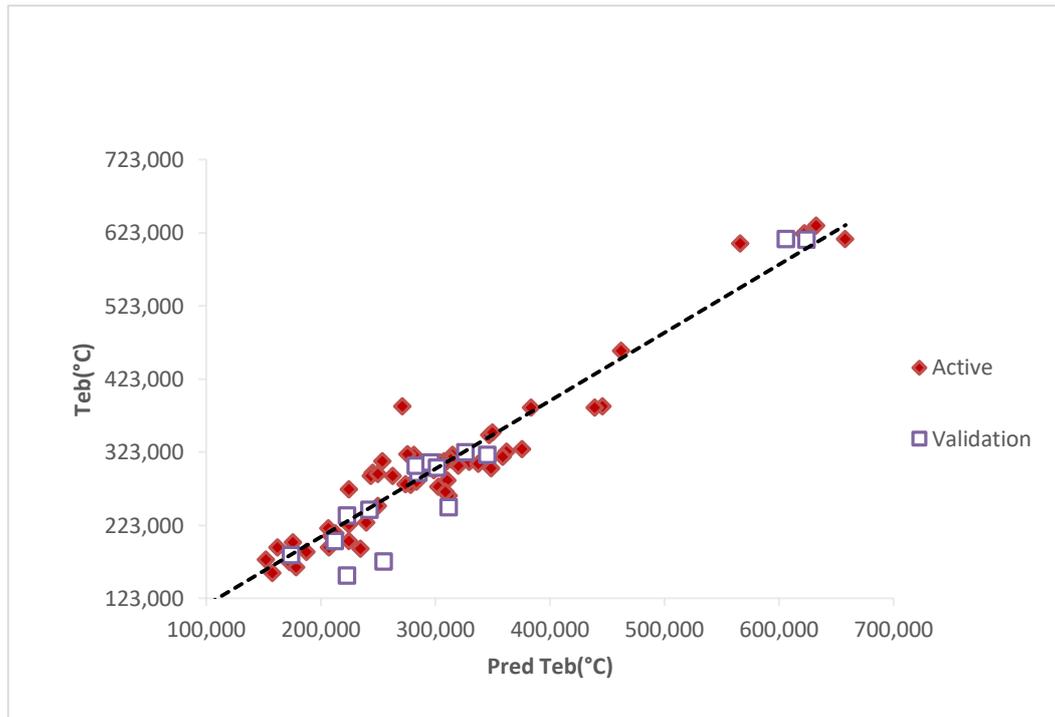


**Figure III. 2 :** Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'éclair en utilisant la méthode de la contribution interaction de groupe.

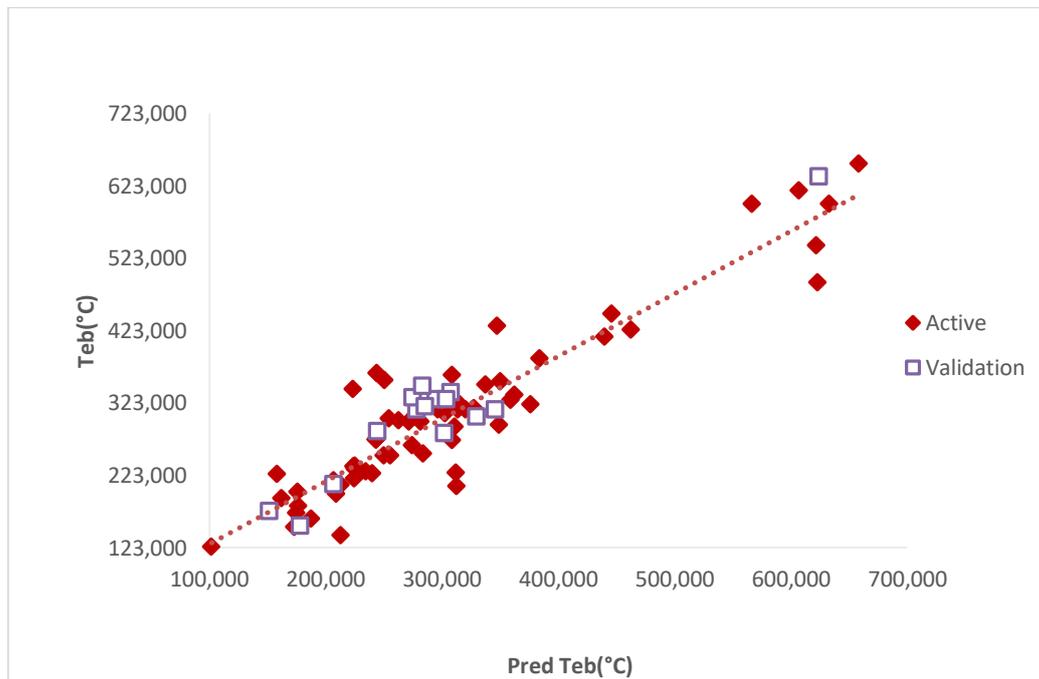


**Figure III. 3 :** Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'éclair en utilisant la méthode de la contribution de groupe.

➤ Point d'ébullition :



**Figure III. 4 :** Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'ébullition en utilisant la méthode de la contribution interaction de groupe.



**Figure III. 5 :** Les relations entre les valeurs expérimentales et la valeur prédictive du point d'ébullition en utilisant la méthode de la contribution de groupe.

Où nous notons qu'il n'y a pas de différences significatives dans l'estimation de cette propriété.

Le tableau ci-dessous présente les résultats du modèle de régression pour les deux propriétés LIs.

**Tableau III. 7: Résultat du modèle de régression pour les deux propriétés :**

	Té(°C)		Teb(°C)	
	CIG	CG	CIG	CG
ARE%	4.51	7.69	0.11	2.69
AAE	2.8	2.48	0	2.49
R <sup>2</sup>	0.81	0.66	0.93	0.87

- Pour une méthode de CIG la précision de modèle de point d'ébullition (Teb),obtenue par la régression des données des valeurs de 76 points de données, a donné un coefficient de corrélation est égale à 0.93 et pourcentage d'erreur égale à 0.11% pour la méthode de CG les valeurs très approche.
- Pour la point d'éclair (Té),la précision du modèle de prédiction est moins précise que l'autres propriété, a donné un coefficient de corrélation est égale à 0.81 sa valeur d'erreur qui est égale à 4.51% est obtenue de la régression des valeurs de 56 points de données pour la méthode de CIG, pour la méthode de CG les valeurs espacées.

**Tableau III. 8: Les valeurs du pourcentage de l'average relative erreur (AAPE%) pour les familles de LIs:**

Famille	Abrév	ARE%	
		Teb (°C)	Te(°C)
Imidazolium	IM	0.717	5.49
Ammonium	N	0.084	4.07 <sup>E</sup> -13
Phosphonium	Ph	-	4.77 <sup>E</sup> -13
Pyrazolium	Pry	-	0
Germanium	Ger	4.66 <sup>E</sup> -13	1.96 <sup>E</sup> -10
Hydronium	Hyd	0	-
Anilinium	Anl	2.22 <sup>E</sup> -14	-
Choline	Chl	2.22 <sup>E</sup> -14	5.55 <sup>E</sup> -15

L'analyse de tableau des valeurs du pourcentage de l'average relative erreur pour les familles est tiré dans les points suivants dans les deux propriétés:

- Les familles les plus utilisées : imidazolium, ammonium.
- L'erreur lemin  $5.55^E-15$  % (choline), et le max 5.49 % (imidazolium).
- Les familles qui ses aucun erreurs (hydroniul et pyrazolium).
- en général la famille qui ses erreurs sont acceptables: phsphonium, anilinium.

Le tableau III.9 contient une comparaison enter la méthode de contribution d'interaction de groupe (CIG) et la méthode de contribution de groupe (CG) pour les deux propriétés, ont été utilisés plusieurs famille de liquides ioniques.

**Tableau III. 9: Les résultats de module statistique pour les deux méthodes.**

Propriétés/Méthode		Point d'éclair		Point d'ébullition	
		CIG	CG	CIG	CG
Activation	R <sup>2</sup>	0.80	0.67	0.931	.86
	ARE%	6.14	9.91	1.11	2.00
	AAE	0	3.08	2.7	0
	No Lis	45	45	61	61
Validation	R <sup>2</sup>	0.90	0.68	0.9451	0.922
	ARE%	2.98	37.85	5.1	5.52
	AAE	15.7	17.09	13.77	14.918
	No Lis	10	10	15	15
Total	R <sup>2</sup>	0.81	0.66	0.931	0.87
	ARE%	4.51	7.69	0.11	2.69
	AAE	2.8	2.48	0	2.49
	No Lis	56	56	76	76

D'après le tableau(III.9)on constate que :

- Le coefficient de corrélation ( $Té=0.81, Té_b=0.93$ )de la méthode de CIG pour les deux propriétés acceptable est très bien comparatif avec la méthode de CG( $Té=0.66, Té_b=0.87$ ).
- l'average relative erreur pour la méthode propose à peu de valeurs comparatives par la méthode de CG.
- Les valeurs ARE % et  $R^2$  des deux modèles sont convergé.
- Le modèle de CIG généralement cohérents avec les données expérimentale.
- La méthode de contribution d'interaction de groupe très est bonne on comparant avec la méthode de contribution de groupe.

### **III.4-Conclusion :**

Dans ce chapitre on a essayé de présenter les résultats des régressions des valeurs expérimentales pour les deux propriétés étudiés aux modèles proposés, obtenus par la méthode de contribution d'interaction de groupe et de comparer ces résultats avec la méthode de contribution de groupe, après l'analyse de ces résultat son peut conclure que :

- Le résultat montrent que la méthode de contribution d'interaction de groupe peut estimer les deux propriétés étudiés de plusieurs liquides ionique qui donné des bonnes résultats en générale.
- Les faibles erreurs trouvées avec cette méthode proposée peuvent estimer les propriétés étudiées avec une meilleure précision que les autres modèles disponible dans la littérature.

### Conclusion générale :

Ce mémoire s'inscrit dans le projet de construction des modèles mathématique et appliqué d'une méthode qui a été proposée basée sur la méthode classique groupe de contribution et la méthode l'interaction de groupe de contribution. La technique dernière utilisée pour développer des modelés a l'avantage de distinguer entre quelques différents isomères des liquides ioniques, au contraire des autres méthodes basées sur des groupes simples et les méthodes de Marerro etPardillo. Et mokadem et al.

La méthode l'interaction de groupe de contribution collective pour estimer la température d'éclair et la température d'ébullition des liquides ioniques pour prédiction d'inflammation. Cela dépend de l'estimation de la propriété à 2 niveaux : Les paramètres de premier et second ordre qui capturent les propriétés structurelles ILS sont spécifiés. (point d'éclair) 56 Composés de liquides ioniques, (point d'ébullition) 76 Composés liquides ioniques, comprenant les groupes de corrélation et de vérification pour le point d'éclair et le point d'ébullition, respectivement.

Donc d'après ce travail, on peut tirer les conclusions suivantes :

1. Il peut être difficile pour un utilisateur modèle pour évaluer pour préparer la base de données de propriétés point d'éclair et point d'ébullition **puis** les des conditions expérimentales différentes, nous avons acquis de très bons résultats. Si l'erreur relative atteint respectivement 4,51et 0,11; et le coefficient de corrélation respectivement à 0,81 et 0,93.
2. Malgré point d'éclair qu'ils n'ont pas étaient étudié pour ILS, mais leurs résultats étaient très satisfaisant. Si l'erreur relative est 2,98;6,14 respectivement mis et le coefficient de corrélation0,90; 0,80.

Les perspectives que l'on espère est là poursuite du développement de cette méthode et les appliquées sur un plus grand base des données des liquides ioniques. Les meilleurs modèles ont été sélectionnés, en tenant compte la gamme d'ILs pour lesquels ils sont applicables et la fiabilité des estimations produites.



### Référence

- [1] S..Mahdi, REPRESENTATION/PREDICTION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS THROUGH DIFFERENT COMPUTATIONAL METHODS, UniversitéKwazulu Natal, Décembre 2014.
- [2] K. Mokadem , M.Korichi ., GROUP-INTERACTION CONTRIBUTION APPROACH FOR PREDICTION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS, Computer Aided Chemical Engineering, 2016, 38, 451-456. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50080-1>
- [3] J.Marrero-Morejón , E.Pardillo-Fontdevila , ESTIMATION OF PURE COMPOUND PROPERTIES USING GROUP-INTERACTION CONTRIBUTIONS, AIChE j., 1999,45, 615-621.
- [4] K.Mokadem , M.Korichi , K.Tumba , AN ENHANCED GROUP-INTERACTION CONTRIBUTION METHOD FOR THE PREDICTION OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF IONIC LIQUIDS, Original Research Article, Fluid Phase Equilibria, 2016, 425, 259-268.
- [5] Th.Gutel, LES LIQUIDES IONIQUESLEUR UTILISATION ET LEUR ROLE COMME SOLVANTS DE REACTION CATALYTIQUE, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I, soutenue le 12 octobre 2007.
- [6] Y. Francois , UTILISATION D'EC POUR LA CARACTERISATION DES LIQUIDES IONIQUES ET INTERET DES LIS COMME NOUVEAUX MILIEUX DE SEPARATION EN EC, Thèse doctorat, Université de Pierre et Marie curie, p. 17.18. 29. 30,(2006).
- [7] L.Bouchardy; ELABORATION DE LIQUIDES IONIQUES (CHIRAU) REVERSIBLES ETAPPLICATION EN CATALYSE ORGANIQUE ET EN GLYCOCHIMIE.CARBENES N-HETEROCYCLIQUES CHIRAU : SYNTHESE ET APPLICATION DANS LA REACTION D'ADDITION CONJUGEEES ;L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY ; soutenues le 10 Novembre 2016.
- [8] N.Plechkova , K.R.Seddon . APPLICATIONS OF IONIC LIQUIDS IN THE CHEMICAL INDUSTRY. Chemical Society Reviews,**37**, 123–150 (2008)
- [9] A.Tavares, O.Rodriguez, E.MAacedo, GENERATION OF IONIC LIQUIDS APPLIED TO ENZYMATIC BIOCATALYSIS,2013.
- [10] K. Mokadem , APPROCHE MULTI-EHELLES DE LA CONCEPTION DES LIQUIDES IONIQUES APPLICATION AUX PROBLEMES INDUSTRIELS, Thèse doctorat, Université KasdiMerbah, p17, 35 ,39.(2017).
- [11] [www.Sigma-aldrish.com](http://www.Sigma-aldrish.com)/24.02.2019
- [12] R. Leardi ,Chemometr. 15, 559-569.(2001)
- [13]Gomez et al, 2015.

- [14] G.Rouzo, C.Lamouroux, G.Moutiers, CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION DES LIQUIDES IONIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE SOUS L'EFFET DES RAYONNEMENTS IONISANTS, Commissariat à l'énergie atomique, 2010.
- [15] THE EDITORS OF ENCYCLOAEDIA BRITANNICA, BOILING POINT CHEMISTRY, 2019 Encycloaedia Britannica, Inc.
- [16] M. Hristova, . Tchaoushev; CALCULATION OF FLASH POINTS AND FLAMMABILITY LIMITS OF SUBSTANCES AND MIXTURES; Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy; 41, 3, (2006).
- [19] Horng-Jang Liaw, Chan-Cheng Chen, Yi-Chien Chen, Jenq-Renn Chen, Shih-Kai Huang and Sheng-Nan Liu RELATIONSHIP BETWEEN FLASH POINT OF IONIC LIQUIDS AND THEIR
- [20] <http://www.synquestlabs.com/product/id/118548.html>
- [21] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>
- [22] Douglas M. Fox, Jeffrey W. Gilman, Alexander B. Morgane. coll. FLAMMABILITY AND THERMAL ANALYSIS CHARACTERISATION OF IMIDAZOLIUM-BASED IONIC.
- [23] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.16144279.html>
- [24] <https://us.vwr.com/store/product/16901541/triethylgermanium-chloride>
- [25] [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB5114025.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5114025.htm)
- [27] INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY; Ionic Liquids for cooling in high temperature environment, 08.08. (2013).
- [28] <https://www.lookchem.com/1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis-trifluoromethylsulfonyl-imide>.
- [29] Shih-Kai HUANG, Hao-Ying CHEN, Sheng-Nan LIU, Reason for Ionic Liquids to be, Combustible, Procedia Engineering 502 – 506 (2012).
- [30] Aldrich Chemical Co., Inc. Vol. 6 No. 9
- [31] <https://www.alfa-chemistry.com/trimethylgermanium-chloride-cas-1529-47-1-item-72748.htm>
- [33] J. Philippe Belieres and C. Austen Angell, PROTIC IONIC LIQUIDS: PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND PROTON FREE ENERGY LEVEL REPRESENTATION, J. phys. chem B 2007, 111, 4929, 4932.
- [34] JO. Valderrama and WW. Sanga, CRITICAL PROPERTIES AND VAPOR PRESSURE OF TWENTY IMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS USED IN

EXTRACTION BIOPROCESSES,1 Univ. of La Serena, Fac. of Engineering, Dept. of Mech. Eng., Casilla 554, La Serena-Chile 2 Center for Technological Information (CIT), Casilla 724, La Serena-Chile 3 Universidad Nacional del Altiplano, Ciudad Universitaria, Av. Floral 1153, Puno-Perú, Frankfurt-Germany, February 2008,(7).

[35] M,Bier et S.Dietrich,VAPOUR PRESSURE OF IONIC LIQUIDS,Molecular physics,2011,108(02),pp(06).

[36] P.B.González,THERMODYNAMICS OF ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS:MODELLING AND EXPERIMENT,University of Aberdeen,Scotland,sutené de 12-05-2011,pp(26).

[37] <http://www.chemspider.com>.





## **Résumé :**

La température d'éclair est l'une des variables les plus importantes utilisées pour caractériser les risques d'incendie et d'explosion de liquides. La température d'éclair est définie comme la température la plus basse à laquelle la vapeur au-dessus du liquide se forme mélange inflammable avec de l'air à une pression de 101,325 Pa.

L'approche habituelle pour l'estimation est une relation linéaire entre la température d'éclair ( $T_e$ ) et température d'ébullition normale ( $T_b$ ).

Dans cette étude, on utilisera pour obtenir le modèle prédictif, une méthode de CIG et de GC.

Proposé dans la présente étude pour estimer la température de détente des liquides ioniques, semblable à l'approche proposée par MOKADEM et al (2016) et calculer des groupes. UNE ensemble complet de données expérimentales pour de la température d'éclair et la température d'ébullition est 56 et 76 respectivement.

Les résultats montrent que la température d'éclair ainsi que la méthode CIG et CG avec, un écart relatif absolu moyen (ARE) de 4.51%, 7.67% respectivement et un coefficient de corrélation de 0.81,0.66 Respectivement.

Pendant l'ébullition normale température  $T_b$ , un écart relatif absolu moyen (ARE) de 0.11%, 2.69% Respectivement et un coefficient de corrélation de 0.93 ,0.87 Respectivement.

## **Mots-clés:**

Contribution d'interaction de groupe, liquides ioniques, température d'éclair, température d'ébullition normale  $T_b$ , Structure moléculaire, Estimation de la propriété.

## **Abstract**

Flash temperature is one of the most important variables used to characterize fire and explosion hazard of liquids. The flash temperature is defined as the lowest temperature at which vapour above liquid forms flammable mixture with air at a pressure 101.325Pa.

Usual approach for estimation is linear relationship the flash temperature  $T_e$  and normal boiling temperature  $T_b$ .

In this study, will use to obtain the predictive model , a GIC and GC method are proposed in this present study for estimating the flash temperature of ionic liquids, similar to the approach proposed by MOKADEM et al. (2016) and calculate groups. A comprehensive set of experimental data for flash temperature and boiling temperature 56 and 76 respectively.

The results show that the flash temperature as well as GIC and GC method with, an average absolute relative deviation (AARD) of 4.51%,7.69 % respectively and a correlation coefficient of 0.81 ,0.66 Respectively.

While the normal boiling temperature  $T_b$ , an average absolute relative deviation (AARD) of 0.11%, 2.69% respectively and a correlation coefficient of 0.93 ,0.87 Respectively.

## **Keywords:**

Group-Interaction Contribution, Ionic Liquids, Flash temperature, normal boiling temperature  $T_b$  , , Molecular Structure, Property Estimation.

## ملخص

تعتبر درجة حرارة الفلاش واحدة من أهم المتغيرات المستخدمة في وصف خطر نشوب حريق وانفجار السوائل يتم تعريف درجة حرارة الفلاش على أنها أدنى درجة حرارة يكون فيها البخار فوق السائل مكوناً خليطاً قابلاً للاشتعال مع الهواء عند ضغط يبلغ 101.325 باسكال .

(Te) ودرجة حرارة الغليان العادية (T eb) الطريقة المعتادة للتقدير هي العلاقة الخطية بين درجة حرارة الفلاش GC و GC. في هذه الدراسة ، سوف نستخدمها للحصول على النموذج التنبؤي ، طريقة

المقترحة في هذه الدراسة لتقدير درجة حرارة تمدد السوائل الأيونية ،

A. على غرار النهج الذي اقترحه مقدم وآخرون (2016) وحساب المجموعات

مجموعة كاملة من البيانات التجريبية لدرجة حرارة الوميض و درجة حرارة الغليان 56 و 76 على التوالي

(AARD) بفارق نسبي متوسط GC و CIG أظهرت النتائج أن درجة حرارة الوميض وكذلك طريقة و0.66 0.81 وعلى التوالي ومعامل ارتباط قدره. ، ... على التوالي 7.69% 4.51%

.....% على 0.11 ، (AARD) ، يعني الانحراف النسبي المطلق Tb أثناء درجة حرارة الغليان العادية و0.87 0.93 ومعامل الارتباط . ، ... على التوالي 2.69% التوالي

كلمات البحث:

مساهمة التفاعل الجماعي ، السوائل الأيونية ، درجة حرارة الفلاش ، درجة حرارة الغليان العادية ، الهيكل الجزيئي ، تقدير الخصائص.