

Université Kasdi Merbah –OUARGLA-
Faculté Des Sciences Appliquées
Département De Génie Procèdes



Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER
Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Analyse et Contrôle De La Qualité

Présenté Par : KHOUILDAT Salma

Thème

Développement d'une méthode prédictive de calcul des propriétés des Liquides ioniques

Devant le jury :

D^r . KORICHI Mourad
M^{er} . Saidat Mostapha
M^{me}. MOKADAM Khadra
M^{elle}. Tali Halima

Président
Examineur
Encadreur
Co-Encadreur

UKM Ouargla
UKM Ouargla
UKM Ouargla

Année universitaire : 2014/2015



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont couvert d'amour, de soutien qu'ils trouvent dans ce mémoire le fruit de leur travail :

Mon papa que je ne remercierai jamais assez pour tout ce qu'il a fait pour moi, que dieu le garde à jamais, Ma maman qui m'abreuve d'amour et d'affection intarissable source de mon bonheur et ma raison d'être A mes frères Yassine , Maroine , Karim et lamine

A mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines, sans oubliez tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin. A tous mes amis,

Qu'ils m'excusent de ne pas pouvoir les citer au risque d'oublier quelqu'un,

Khouildat Salma

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu de m'avoir donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail, et de m'avoir entouré des nombreuses personnes qui m'ont aidé tout au long de mon parcours.

Mes remerciements vont plus particulièrement à Mme Mokadam Khadra pour avoir encadré ce travail, avec beaucoup de compétence et d'enthousiasme et pour s'être rendus disponibles quand cela était nécessaire.

Je remercie les membres de jurys.

Merci à Tali halima pour ses conseils avisés.

Je remercie vont également à mes camarades d'étude de génie des procédés , à mes camarades de la faculté.

Enfin Je remercie mes amis: pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ceux qui aidé tout au long de cette étude.

Merci...

Liste des figures

Figure		Page
I.1	Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques	5
I.2	Exemple de classes de cations des liquides ioniques	5
I.3	Quelques exemples d'anions des liquides ioniques	6
I.4	Applications des liquides ioniques	10
II.1	Représentation de l'historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques	12
II.2	Principe de fragmentions d'interaction de deux groupes	13
II.3	Exemple de fragmentions d'interaction type LI	13
II.4	Figure représente logiciel XLSTAT	16
III.1	Distance entre les prédictions et les observations de la densité (linière)	24
III.2	Distance entre les prédictions et les observations de la densité (non linère)	25
III.3	Distance entre les prédictions et les observations de la conductivité (linière)	25
III.4	Distance entre les prédictions et les observations de la conductivité (non linère)	26
III.5	Distance entre les prédictions et les observations de la viscosité (linière)	26
III.6	Distance entre les prédictions et les observations de la viscosité (non linère)	27
III.7	Distance entre les prédictions et les observations de tension superficielle (linière)	27
III.8	Distance entre les prédictions et les observations de tension superficielle (non linère)	28
III.9	Distance entre les prédictions et les observations de photochromisme (linière)	28
III.10	Distance entre les prédictions et les observations de photochromisme (non linère)	29

Liste des tableaux

Tableau		Page
II.1	Références utilisées.	14
II.2	Propriétés traitées et Nombres des composés.	15
III.1	Equations de corrélation des propriétés étudiées par la méthode MCIG	17
III.2	Valeurs des constantes de corrélation des propriétés étudiées par la méthode MCIG	17
III.3	Coefficients d'ajustement (corrélation) pour régression linéaire	18
III.4	Erreurs de modélisation	18
III.5	Valeurs du pourcentage de l'erreur absolue relative moyenne (AAPE)	19
III.6	Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec les (ρ) prévues par la méthode de Chong Shen et al (2011)	20
III.7	Comparaison des (K) proposé dans ce travail avec les (K) prévues par la méthode de Matsuda. H et al (2007)	21
III.8	Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec Seyyed .A et al (2012)	21
III.9	Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec Ramesh L. (2008)	22
III.10	Exemples d'application de la densité	22
III.11	Exemples d'application pour tension superficielle	23
III.12	Exemples d'application pour photochromisme	23

Nomenclatureur

a	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
b	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
c	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
[Emim]⁺ [AlCl₃]⁻	: 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate
MCIG	: Méthodes Contribution des interactions des groupes.
NTf₂⁻	: Bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imide
R²	: Coefficient de détermination
ρ	: La densité en g/cm ³
K	: La conductivité électrique en mS/m
η	: La viscosité en Pa.s
σ	: Tension superficielle en mN/m
Et₃₀	: Photochromisme en Kcal mol ⁻¹
VSD	: The Valderrama and Abu-Sharkh Model based on the Spencer-Danner equation , Méthode I de Chong Shen et al (2011)
VS_Y	: The Valderramaand Abu-Sharkh Model based on the Shah-Yaws equation , Méthode II de Chong Shen et al (2011)
LGM	: The Linear Generalized Model, Méthode III de Chong Shen et al (2011)

Abréviations

AAE : Average Absolute Error .

$$AAE = \frac{1}{N} \sum |y_{est} - y_{exp}|$$

AAPE : Average Absolute relative Percent Error .

$$AAPE = \frac{1}{N} \sum \frac{|y_{est} - y_{exp}|}{y_{exp}} \times 100\%$$

SOMMAIRE

<i>Dédicace</i>	I
<i>Remerciement</i>	II
<i>Liste des figures</i>	III
<i>Liste des tableaux</i>	IV
<i>Nomenclateurs</i>	V
<i>Sommaire</i>	VII
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude théorique " Liquides Ioniques"

I.1 Introduction	03
I.2 Généralités sur les liquides ioniques	03
I.2.1 Définition	03
I.2.2 Historique	03
I.2.3 Structure du liquide ionique	05
I.3 Quelques Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	06
I.3.1 Le point de fusion	07
I.3.2 Densité	07
I.3.3 Viscosité	07
I.3.4 Stabilité thermique	08
I.3.5 Toxicité et biodégradabilité	08
I.3.6 Solubilité dans les autres solvants	09
I.3.6.1 Solubilité dans l'eau	09
I.3.6.2 Solubilité dans les solvants organiques	09
I.4 Les applications des liquides ioniques	09
I.5 Conclusion	10

Chapitre II : Méthodes et Matériels

II.1 Introduction	12
II.2 Descriptions des méthodes	12
II.2.1.2 Historique des méthodes d'estimation des propriétés physiques et chimiques	12
II.2.2 Contribution des interactions des groupes	13
II.2.2.1 Principe de la méthode	13
II.2.2.2 Exemple de la fragmentation	13

II.3 Base des données	14
II.4 La régression	15
II.4.1 Logiciel XLSTAT	15
II.5 Conclusion	16

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 Introduction	17
III.2 Résultats de régression	17
III.3 Sommaire statistique et teste de modélisation	18
III.3.1 Coefficients d'ajustement	18
III.3.2 Erreurs de modélisation	18
III.3.3 Comparaisons avec autres méthodes	20
III.3.3.1 Densité (ρ)	20
III.3.3.2 la conductivité (K)	21
III.3.3.3 La viscosité (μ)	21
III.3.3.4 tension superficielle (σ)	22
III.3.4 Exemples d'application	22
III.3.5 La représentation graphique	24
III.4 Conclusions	30
Conclusions générale	31
<i>Bibliographies</i>	
<i>Annexe A</i>	
<i>Annexe B</i>	

Introduction générale

Le domaine de recherche dans les procédés chimiques, biochimiques et environnementaux, est l'un des intervalles les plus vastes dans les développements scientifiques et industriels.

La conception des procédés demande une bonne analyse de fonctionnement des opérations unitaires qui sont représentées par des modèles mathématiques, on prend comme exemple les équations des bilans, quelque soit leur type, massique ou thermique et les équations d'équilibre...etc. Ces modèles prennent comme variables intermédiaires, les propriétés physico-chimiques des composés purs et des mélanges. Donc il est nécessaire d'utiliser des valeurs exactes de ces propriétés pour appliquer les modèles.

D'autre côté, l'obtention de ces valeurs n'est pas facile à réaliser sauf par voie expérimental, mais les méthodes expérimentales sont des procédés longs, complexes, coûteux et ne sont pas toujours réalisés, heureusement nous avons développé une méthode d'estimation peut déterminer les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques avec des pourcentages des erreurs acceptables.

Ces méthodes basées sur des corrélations mathématiques, utilisent des valeurs de contributions de plusieurs groupes. Il est donc impossible de calculer les propriétés désirées, manuellement car cette opération est longue. Pour cela, il est plus aisé de les mettre sous forme de programmes, pour faciliter les calculs.

Le principe de base de cette méthode est la fragmentation de la structure moléculaire en plusieurs interactions binaires (interaction de deux groupes simples et voisins) avec l'ajoute de quelque groupes qui simplifié l'application de contribution des interactions des groupes types liquides ioniques.

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle modèle d'estimation de quelques propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à savoir la densité, La viscosité, la conductivité, la tension superficielle et le photochromisme.

Pour amener à terme ce travail, on a posé plusieurs questionnements :

- 1- que savons-nous sur les liquides ioniques ?
- 2- quelle est le principe de la méthode utilisée ?
- 3- peuvent-ils remplacer les expériences de laboratoire?

Pour apporter des réponses à ces questions, le présent travail s'organise comme suit :

- Nous présenterons tout d'abord dans le chapitre I, une étude théorique sur les liquides ioniques.
- Le second chapitre est consacré à la description détaillée au principe de la nouvelle méthode avec la description des étapes de régression.
- Le dernier chapitre se porte sur les résultats et discussion et on a fait une analyse de ces résultats avec une comparaison avec d'autres méthodes de contribution.
- Enfin, on a terminé par une conclusion générale sur la méthode développée.

I.1 Introduction :

Les Liquides ioniques [LIs] sont connus sous différentes appellations : " room température molten salts", " Ionic Fluids" ou encore " liquid organic 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'histoire 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 Généralité sur les liquides ioniques :

I.2.1 Définition:

Les liquides ioniques sont des composés possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvatisation car c'est un milieu non coordonnant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte [Anne-Laure Revelli, 2010].

I.2.2 Historique:

Les [LIs] ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé " red oil". Par contre le premier [LI] officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium [EtNH₃]⁺ [NO₃]⁻ (Walden, 1914) dont la température de fusion est de 12°C. Les [LIs] qui nous intéressent ici sont ceux à base du cation 1,3-dialkylimidazolium, et le premier de ces [LI] à avoir été synthétisé est le composé [Emim]⁺[AlCl₄]⁻, déjà étudié il y a presque 50 ans.

En 1963, suite à un défi technologique, une nouvelle ère dans la chimie commença. Ce fut celle des solvants non-aqueux à base de [LI]. A l'Air " Force Academy" aux Etats Unis, pour abaisser la température de fusion du mélange [LiCl/KCl] utilisé dans les batteries, une grande recherche bibliographique concentrée tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium fut menée pour trouver le matériau capable de remplacer ce composé eutectique. Progressivement, des solutions furent proposées portant sur les mélanges de [AlCl₃] et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium brevetés.

Plus tard, des composés à base de 1-butylpyridinium chloride se sont révélés être meilleurs pour ce genre d'applications que les systèmes d'ion d'halogénure. Par la suite vers les années 1970, une recherche fut lancée sur un nouveau type de [LI] appelé les " clathrates liquides" qui fut breveté pour son utilité dans l'extraction du pétrole des schistes bitumineux et pour la liquéfaction du charbon. Au début des années 1990, les [LIs] ont vu leurs applications grandir et couvrir des domaines d'applications plus larges, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, la solvation.

L'intérêt croissant pour les [LIs] est démontré par l'explosion bibliographique qu'a eue lieu dans ce domaine depuis 15 ans. Ainsi le nombre de publications portant sur les [LIs] sont passés de 50 par an en 1995 pour atteindre 450 par an en 2002 et finalement plus de 2400

En 2009 (Figure I.1). Cette croissance remarquable est forcément due à la découverte par les industriels de l'importance des [LIs] dans beaucoup d'applications en raison de leurs propriétés très remarquables [Bachir Aoun, 2010].

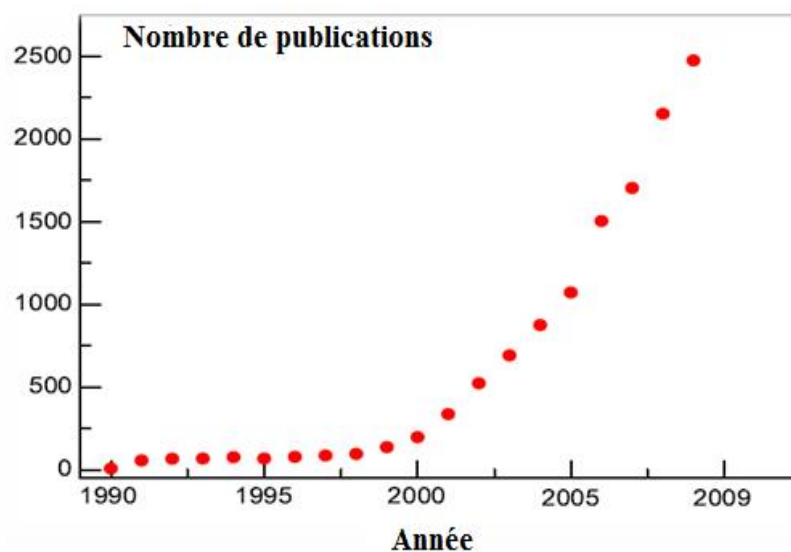


Figure I.1 Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques [Bachir Aoun, 2010].

I.2.3 Structure du liquide ionique :

Un liquide ionique est généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment substitués (Figure I.2). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cation asymétriques de N, N'-dialkylimidazolium. [Yannis Francois, 2006].

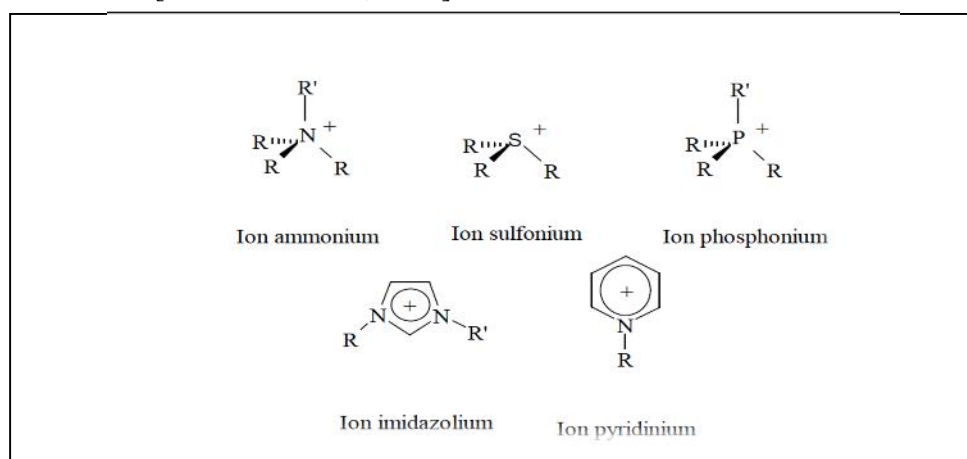


Figure I.2 Exemple de classes de cations des liquides ioniques [Yannis Francois, 2006].

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^-), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) (Figure I.3) [Yannis Francois, 2006].

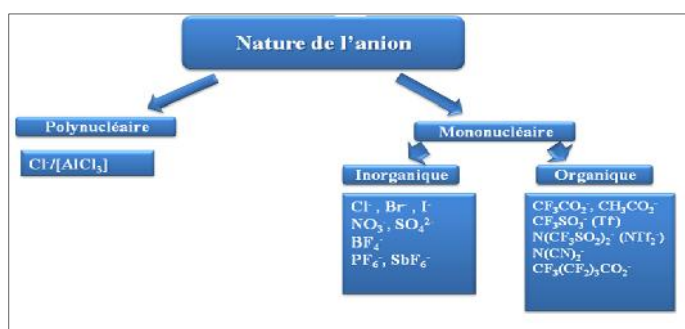


Figure I.3 Quelques exemples d'anions des liquides ioniques [Yannis Francois, 2006].

Il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers. Ce ne sont plus des liquides ioniques « innocents », mais sont à ce titre appelés liquides ioniques à tâche spécifique [Florence Gayet, 2008].

I.3 Quelques propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications.

De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou de cation est un atout majeur [Anne-Laure Revelli, 2010].

Les premiers travaux sur les propriétés des LIs purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physico-chimiques. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les

halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité [Anne-Laure Revelli, 2010].

I.3.1 Le point de fusion :

Un sel fondu est défini comme un liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge e sur les ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS. [Anne-Laure Revelli, 2010].

Les [LIs] caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des [LIs] dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du [LI] est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituant dissymétriques conduisent à des [LIs] à plus bas point de fusion [Thibaut Gutel, 2007].

I.3.2 Densité :

La majorité des LIs sont plus denses que l'eau avec des valeurs de densités comprises entre 1 et 1.6 g.cm⁻³. Dans le cas des LIs ioniques alkylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyl augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazolium entraîne une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec une augmentation de la masse molaire de l'anion $Cl^- < BF_4^- < CF_3CO_2^- < NTf_2^-$. Tous ces effets semblent reliés à l'encombrement du cation et de l'anion. La présence d'impuretés comme l'eau ou les halogénures entraîne une diminution de la densité [Anne-Laure Revelli, 2010].

I.3.3 Viscosité :

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

Par comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s). La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals. La délocalisation de la charge sur l'anion semble

favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf₂⁻) [Yannis Francois, 2006].

I.3.4 Stabilité thermique :

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations d'ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250 °C et dans certains cas supérieures à 400 °C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion . Ainsi les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées, avec l'ordre : BF₆⁻ > NTf₂⁻ > BF₄⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ [Anne-Laure REVELLI, 2010].

La présence d'impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition [Anne-Laure Revelli, 2010].

I.3.5 Toxicité et biodégradabilité:

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que récemment des études ont été entreprises afin d'évaluer les propriétés toxicologiques.

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

L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion NTf₂⁻ ont un impact toxicologique sur l'environnement [Anne-Laure Revelli, 2010].

I.3.6 Solubilité dans les autres solvants :

I.3.6.1 Solubilité dans l'eau :

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvatation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les sels à base de N,N'-

dialkylimidazolium. La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation imidazolium. [Yannis Francois, 2006].

I.3.6.2 Solubilité dans les solvants organiques :

Les liquides ioniques sont miscibles avec tous les solvants dont la constante diélectrique est supérieure à 7 (les alcools, les cétones, le dichlorométhane...). Ils sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène [Yannis Francois , 2006].

I.4 Les applications des liquides ioniques :

Les liquides ioniques n'ont pas fait l'objet d'actives recherches depuis plusieurs décennies. Cependant, le domaine des liquides ioniques croît à une vitesse surprenante au cours des dix dernières années. À l'heure actuelle, les liquides ioniques trouvent de plus en plus d'applications dans le domaine de la catalyse, la biocatalyse, la chimie de synthèse, l'électrochimie, et une variété d'analyses processus, tels que la séparation, extraction, électro-analyse, la détection et la spectrométrie. A nombre d'avis détaillés ont introduit des demandes ainsi que les avantages de utilisant des liquides ioniques comme nouveau solvants [Deng Yun ,2011]. La figure I-4 représente les diverses applications des [LIs].

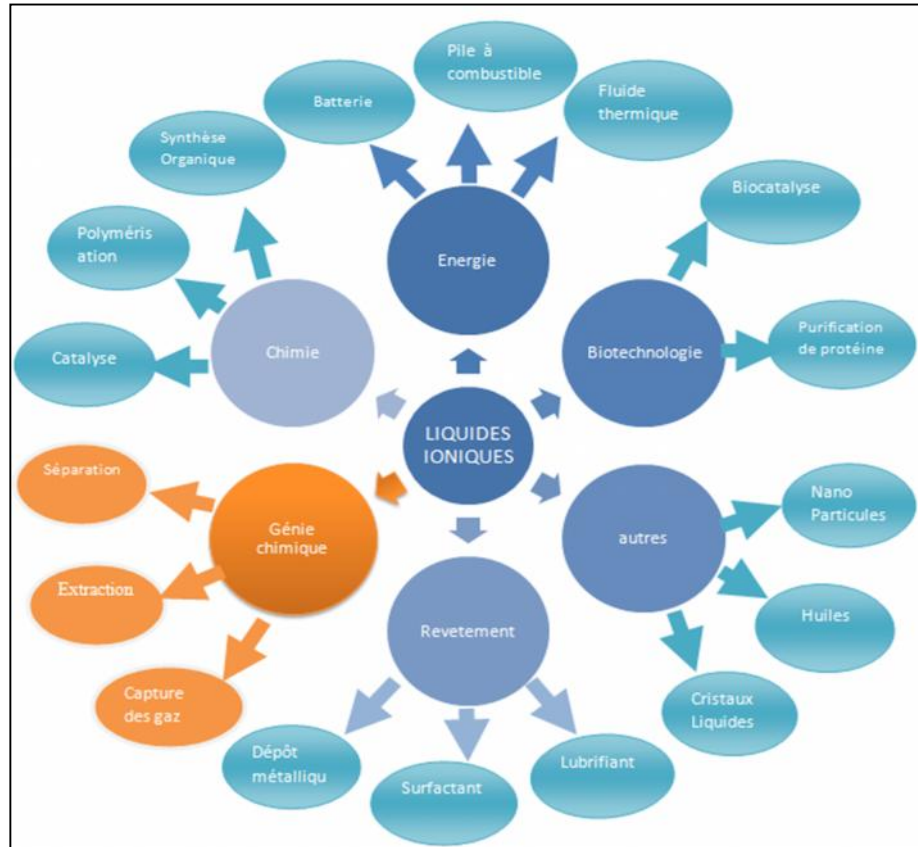


Figure I.4 Applications des liquides ioniques [Deng Yun, 2011].

I.5 Conclusion :

Dans ce chapitre on a essayé de réaliser une étude bibliographique sur liquides ioniques par la projection de la lumière sur leur définition, leur historique et on a présenté certaines propriétés physico-chimiques des LIs. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. Ce chapitre montre que les LIs possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes.

Les [LIs] sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C malgré tous les [LIs] présentent des avantages :

- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis ;
- Une viscosité modulable (similaire à de l'huile d'olive) ;
- Une grande stabilité thermique (stables à haute température jusqu'à 200 °C ou 400 °C suivant certains) ;
- Une grande stabilité chimique;

- Une faible pression de vapeur saturante;
- Non volatils (pas de diffusion dans l'atmosphère de COV) ;
- Une large fenêtre électrochimique;
- Une polarité modulable (comprise entre l'acétonitrile et l'eau) ;
- Inflammables (moins de contraintes pour la manipulation et le stockage) ;
- Hydrophiles et hydrophobes;
- Bons conducteurs;
- Mécaniquement stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène;
- Grand pouvoir de solvatation;
- Meilleur rendement suivant les réactions;
- Meilleure sélectivité en diminuant les produits secondaires suivant les réactions;
- Une solubilité adaptable.

Ces propriétés ont éveillé un grand intérêt due à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. Dans ce cas on va proposer une nouvelle méthode pour calculer les propriétés physiques et thermodynamiques des liquides ioniques, avec un logiciel XLSTAT.

I.1 Introduction :

La mesure expérimentale des propriétés physico-chimiques des composés organiques et liquides ioniques présente une des grands obstacles pour les chercheurs lors conception et de la modélisation des procédés chimiques. Donc afin de limiter ce problème, plusieurs techniques ont été proposé, parmi elles on cite celles appelées les méthodes des contributions des interactions des groupes.

Dans ce chapitre on va présenter le développement de la nouvelle modèle proposée et on va parler sur la base des données, les groupes d'interaction et contribution utilisées et l'explication des étapes des régressions.

II.2 Descriptions des méthodes :

II.2.1 Historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques :

L'historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques est représenté dans la figure ci-dessous :

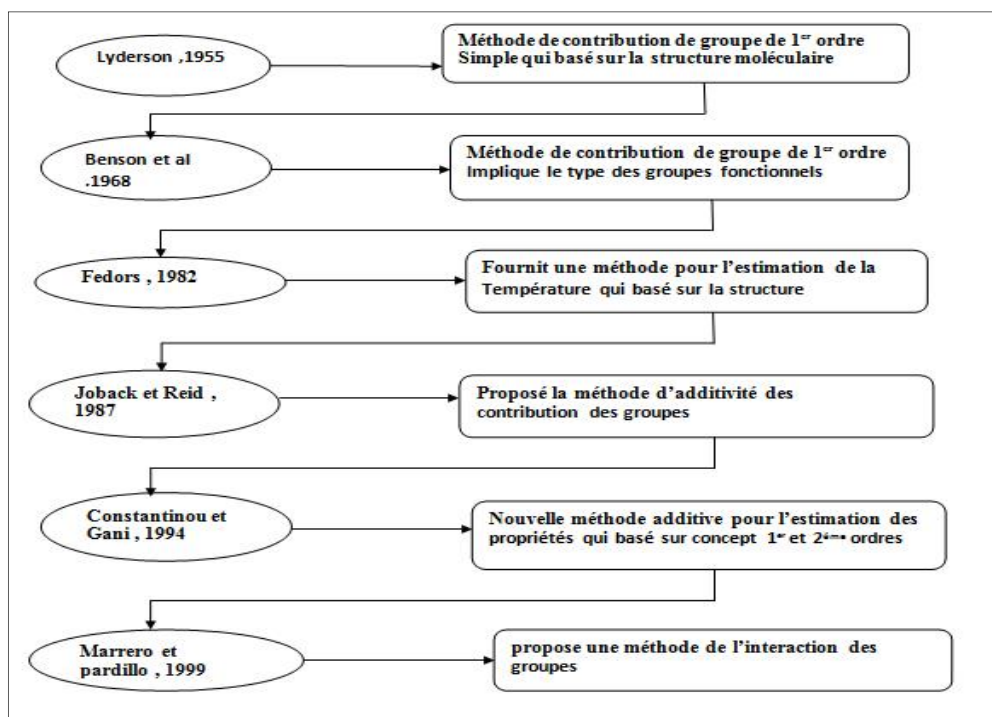


Figure II.1 Représentation de l'historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques.

II.2.2 Contribution des interactions des groupes :

Dans ce travail, les propriétés sont estimées par 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.

II.2.2.1 Principe de la méthode :

Le principe de la méthode est similaire avec Marrero et Pardillo qui utilisé pour fragmenter la structure moléculaire des [LIs], prend en considération les interactions entre deux groupes simples et voisins de la structure moléculaire, c'est-à-dire toutes les interactions binaires possibles entre les groupes simples constituant la molécule. Les différents groupes utilisés sont listés au tableau (1) dans l'annexe (A). [Marrero et Pardillo, 1999].

II.2.2.2 Exemple de la fragmentation :

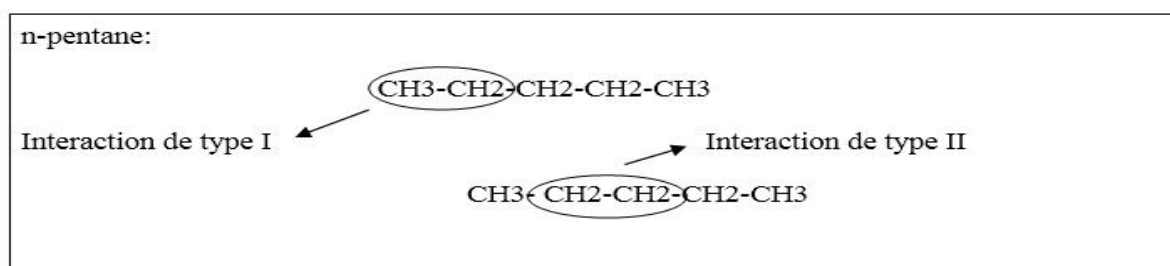


Figure II.2 Principe de fragmentations d'interaction de deux groupes.

En a utilisé la même technique de Marrero et Pardillo, mais on ajoute plusieurs groupe comme (IM-N⁺), (CH₃-P⁺), (H-Tetaz)..., parce que la technique précédente n'est pas valable pour les isomères de plusieurs liquides ioniques ces groupes simplifié l'application de contribution des interactions des groupes types liquides ioniques, quelque groupes utilisés ont été donnés dans l'annexe (B).

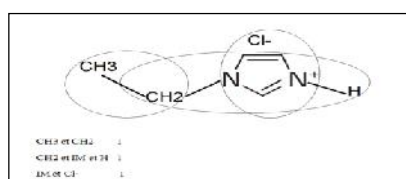


Figure II.3 Exemple de fragmentations d'interaction type [LI].

II.3 Base des données:

Dans ce travail, on a estimé 5 propriétés par la contribution de l'interaction de groupe avec le modèle mathématique, la première étape est de recueillir les données que nous avons adopté de multiples références et puis le mettre dans le tableau suivant, la référence de base est Zhang, Suojian et al (2009).

propriétés Références	Densité	Conductivité	Viscosité	Tension superficielle	Photo- chromisme
Alexander Kokorin et al (2011)				×	
Bor-Kuan Chen (2012)			×		
F. Clotilde et al (2007)	×	×			
F.Mjalli et al (2013)				×	
Gilles MOUTIERS (2007)	×		×		
Jing Tong et al (2007)	×				
Luis C. Branco et al (2011)	×		×		×
Prem Kilaru et al (2007)	×		×		
RAMESH Gardaset al (2008)				×	
Safar Ali Shojaee (2013)		×		×	
Tzi-Yi Wu et al(2011)				×	
W. Freyland et al (2011)	×				
Zhang, Suojian et al (2006)	×	×	×	×	×
Zhang, Suojian et al (2009)	×	×	×	×	

Tableau II.1 Références utilisé.

Les propriétés traitées pour développer ce travail sont présentés dans le tableau ci-dessous en détaille :

propriétés traitées	Définitions	Nombres des composés	Point de données
Densité (ρ)	La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.	362 LI [0,63 à 2.73 g/cm ³] à 298 K	966
Conductivité (K)	La conductivité électrique est l'aptitude d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique.	90 LI [140 à 978 (mS/m)] à 298 K	212

Viscosité	la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière.	100 LIs [28 à 150 (Pa·s)] à 298 K	441
Tension superficielle	Tensioactif : un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.	42 LIs [29.8 à 54.7 (mN/m)] à 298 K	81
photochromisme Et 30	Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes, A et B possédant chacune un spectre d'absorbance différent, induite dans une ou les deux directions par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique.	25 LIs [45.9 à 61.7 (Kcal mol ⁻¹)] à 298 K	49

Tableau II.2 Propriétés traitées et Nombres des composés.

Pour estimer les propriétés traitées de [LIs] les méthodes appliquées de ce travail fonctionnel ont été calculés en utilisant des données expérimentales. tels que imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, triazolium, pyrrolidinonium, pipéridinium, de phosphonium, d'ammonium, sulfonium, morpholinium, thiazolium et pyrazolium, La valeur associée à la famille structurale a été défini comme suit: 0, lorsque le groupe n'est pas apparaît dans la substance, et n lorsque le groupe apparaît n fois dans la substance .

II.4 La Régression :

II.4.1 Logiciel XLSTAT :

XLSTAT est un outil d'analyse de données et de statistiques pour Microsoft Excel. Il offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité des besoins en analyse de données modélisation.

Toutes les fonctions XLSTAT sont accessibles à partir d'une icône qui est ajouté à la barre de menus de l'Excel. L'utilisation d'Excel comme interface rend ce logiciel simple à utiliser et

efficace. La qualité des calculs est quant à elle identique à celle des logiciels scientifiques les plus renommés, et XLSTAT couvre l'essentiel des besoins du statisticien qu'il soit expert ou débutant.

Des modules optionnels répondent à des besoins plus spécifiques (contrôle statistique des procédés, analyse des effets de doses en chimie et pharmacologie). Il fonctionne avec toutes les versions d'Excel, depuis la version 97 jusqu'à la version 2013 sous les environnements Windows et Mac.

XLSTAT est l'outil d'analyse des données et de statistiques pour Microsoft Excel le plus utilisé parce que c'est un logiciel sûr, rapide, facile à installer et à utiliser et disponible à un prix défiant toute concurrence, plus de 20000 ingénieurs, professeurs, étudiants, chercheurs ou consultants utilisent XLSTAT dans plus de 90 pays [www.answers.com].



Figure II.4 figure représente le logiciel XLSTAT.

II.6 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a expliqué le principe des méthodes utilisés, réaliser les calculs à l'aide des logiciels de modélisation moléculaires XLSTAT, rapporté les résultats obtenus pour ces descripteurs en nous référant à la prévision de la propriété physico-chimique. À savoir régression linéaire ou non linéaire.

III-1-Introduction :

Le but de ce travail, est le développement d'un modèle mathématique basé sur les données expérimentales disponibles en fonction de la structure moléculaire, permettant ainsi d'estimer, d'étudier et d'identifier les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.

Dans ce chapitre on va présenter quelques résultats de régression des données expérimentales modèles proposés, obtenus par le logiciel XLSTAT, ainsi que la comparaison entre les qualités de prédiction des modèles des propriétés entre eux, et la qualité de prédiction entre les modèles des propriétés de la récente méthode et les modèles des autres méthodes pour cela, on a utilisé deux formes de présentation des résultats, sont des résultats formé des tableaux et des figures.

III-2-Résultats de régression :

Les résultats de travail qu'on a fait, sont des collections des modèles mathématiques représentant les cinq propriétés physico-chimiques étudiées. En utilise l'eau comme liquide de référence.

Les équations utilisées pour les propriétés sont présenté dans le tableau ci-dessous :

Propriétés	Equations
ρ	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = a \cdot (A + \sum N_i \rho_i) / (b + (A + \sum N_i \rho_i))$
K	$K \text{ (mS/m)} = a + b \cdot (A + \sum N_i K_i) + c \cdot (A + \sum N_i K_i)^2$
η	$\eta \text{ (pa. s)} = a \cdot ((A + \sum N_i \eta_i)^b)$
σ	$\sigma \text{ (mN/M)} = a \cdot (A + \sum N_i \sigma_i) / (b + (A + \sum N_i \sigma_i))$
Et 30	$\text{Et}_{30} \text{ (Kcal mol}^{-1}\text{)} = a \cdot \text{Exp}(b \cdot (A + \sum N_i \text{Et}_{30i}))$

Tableau III.1 Equations corrélation des propriétés étudiées par la méthode MCIG.

En plus, s'ajoutent aux contributions d'interaction de groupes les constantes de corrélation. D'après le tableau précédent, Les valeurs de ces dernières pour propriétés sont listées au tableau ci-dessus.

Propriétés/constant	ρ	K	η	σ	Et 30
A	1.128	75.330	2153.711	63.954	48.118
a	833,942	15.042	1.003	140339,240	19.84
b	832,531	0,929	0.999	140544,279	0.018
c	/	6.54E-5	/	/	/

Tableau III.2 Valeurs des constantes de corrélation des propriétés étudiées par la méthode MCIG.

III-3- Sommaire statistique et teste de modélisation :

Dans cette partie, et afin d'illustrer la méthode développée, nous allons représenter quelques sommaires statistiques des résultats obtenues à partir de la régression pour les propriétés étudiées, ainsi que des comparaisons entre notre méthode et quelques méthode de contributions ou interactions des groupes, et on termine par des exemples d'application pour quelque propriétés.

III-3-1-Coefficients d'ajustement :

Le tableau ci-dessous présente les statistiques relatives à l'ajustement du modèle de régression pour les propriétés traitées des LIs.

Coefficients d'ajustement	ρ	K	η	Et 30
R ²	0,942	0,979	0,922	0,952

Tableau III.3 Coefficients d'ajustement (corrélation) pour régression linéaire.

III-3-2-Erreurs de modélisation :

Propriétés	Points de données	AAE	AAPE
ρ	966	0,057	4,71
K	212	24,96	8,33
η	441	6,13	7,75
Et 30	81	2,22	5,39
Et 30	49	0,74	1,44

Tableau III.4 Erreurs de modélisation.

L'analyse des tableaux des constantes de corrélation et des erreurs de modélisation, sont tiré dans les points suivants:

- ❖ Les coefficients de corrélation des propriétés, sont en globale convergent vers 1 par des pourcentages s'étendues de 92,2% () jusqu'à 97,9% (K) ; la chose qui montre que les modèles de la méthode proposé présente une précision élevée.

D'autre côté, et d'après les valeurs du pourcentage de l'erreur absolu moyen(AAPE) de chaque propriétés on peut conclure que :

- ❖ La précision de modèle de la densité (ρ), obtenue par la régression des données des valeurs de 966 point de données , a donné un pourcentage d'erreur égale à 4,71% qui sont très bien.
- ❖ Pour la conductivité(K), la précision du modèle de prédiction est moins précise que les autres propriétés, sa valeur qui est égale à 8,33% est obtenue de la régression des valeurs de 212 point de données.
- ❖ La précision de modèle viscosité (η), obtenue par la régression des données des valeurs de 441 point de données, a donné un pourcentage d'erreur égale à 7,75% qui sont bien.
- ❖ La précision de modèle tension actif (σ), obtenu par la régression des données des valeurs 81 points de données, a donné un pourcentage d'erreur égale à 5,39% Cette valeur est moyennement acceptable.
- ❖ Enfin Pour photochromisme (ET_{30}), la précision du modèle de prédiction est la meilleure par rapport aux autres propriétés, sa valeur qui est égale à 1,44% est obtenue de la régression des valeurs de 49 point de données.

Les valeurs du pourcentage de l'erreur absolu relative moyen(AAPE) :

Propriétés familles	ρ	K	η	σ	Et 30
imidazolium	5,58	6,55	9,72	5,5	1,52
Triazolium	1,22	/	/	/	/
Guadinium	3,83	/	/	/	/
Phosphonium	2,54	/	4,44	/	0,79
Tetrazolium	0,019	/	/	/	/
Sulfonium	/	3,28	2,72	/	/
Ammonium	3,49	10,67	6,04	4,78	3,38

Tableau III.5 Valeurs du pourcentage de l'erreur absolu relative moyen(AAPE)

L'analyse de tableau des valeurs du pourcentage de l'erreur absolue relative moyen pour les familles sont tiré dans les points suivants:

- ❖ Les familles les plus utilisent : imidazolium, ammonium.
- ❖ L'erreur le plus petit 0,019 % (tetrazolium), et le plus grands 10,67% (ammonium).
- ❖ en général la famille qui ses erreurs sont acceptables : phpsphonium

III-3-3- Comparaisons avec autres méthodes :

III-3-3-1-Densité (ρ) :

Tableau III.6 contenant une comparaison entre les valeurs des densités (ρ) proposé dans ce travail et les valeurs d'article : Chong Shen et al (2011); ont été utilisé les densités de plusieurs familles de liquides ioniques, avec une contribution de interactions des groupes binaire Un ensemble de 362 liquides ioniques:

	Notre travail	Chong Shen et al (2011)		
		Méthode I VSD	Méthode II VSY	Méthode III LGM
LI s	362	747	747	747
Point de donnes	966	918	918	918
AAPE (%)	4,7	5,4	4,9	5,7
$\Delta \rho$ min(%)	-32,6	-29,2	-31,6	-27,8
$\Delta \rho$ max(%)	34,84	46,9	38,7	51,6
$\Delta \rho\% \leq 5.0$	746	549	582	532
$\Delta \rho\% [5.0 - 10.0]$	120	243	229	242
$\Delta \rho\% > 10.0$	100	126	107	144

Tableau III.6 Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec les(ρ) prévues par la méthode de Chong Shen et al (2011).

D'après le tableau (III.6) on constate que :

- ❖ L'AAPE de (ρ) de méthode proposé est plus précis par rapport à les 3 méthodes de Chong Shen,et al .
- ❖ Dans les 3 méthodes le $\Delta \rho$ min(%) est inférieure de notre on résultats.

- ❖ Le $\Delta \rho \text{ max}(\%)$ est meilleur par rapport les trois méthodes de Chong Shen, et al .
- ❖ Mon résultats pour le $|\Delta \rho\%| \leq 5.0$ est 746 point de données par rapport Chong Shen, et al . [532-582].

III-3-3-2- la conductivité (K) :

Tableau III.7 contenant une comparaison entre les valeurs des conductivités (K) proposé dans ce travail et les valeurs d'article : Matsuda. H et al (2007); ont utilisé la conductivité de plusieurs familles de liquides ioniques avec une contribution des interactions des groupe simple. On utilise 90 liquides ioniques.

	Notre travail	Matsuda. H et al (2007)	
Point de donnes	212	206	206
Température en C°	25	25	-35\70
R²	0.97	0.85	0.90

Tableau III.7 Comparaison des (K) proposé dans ce travail avec les (K) prévues par la méthode de Matsuda. H et al (2007).

D'après le tableau (III.7) on constate que :

- ❖ Le $R^2 = 0,97$ dans mon travail et $[0,80-0,95]$ dans le travail de Matsuda. H et al (2007).

III-3-3-3- La viscosité (η) :

Tableau III.8 contenant une comparaison entre les valeurs de η proposé dans ce travail ; on applique la méthode de contribution des interactions des groupes sur l'ensemble de 100 liquides ioniques

	Notre on travaille	Seyyed .A et al (2012)
LIs	100	293
Point de données	441	435
R²	0,92	0,80
AAPE	7,55	8,77

Tableau III.8 Comparaison des (η) proposé dans ce travail avec Seyyed .A et al (2012).

D'après le tableau (III.8) on constate que :

- ❖ Mon résultats pour le R^2 et le AAPE est inférieure que le travail de Seyyed .A et al (2012).

III-3-3-4- Tensioactif (σ) :

Tableau III.9 contenant une comparaison entre les valeurs de σ proposé dans ce travail ; on applique la méthode de contribution des interactions des groupes sur l'ensemble de 42 liquides ioniques.

	Notre travaille	Ramesh L. (2008)
LIs	42	40
Point de données	81	47
AAPE	5,39	5,75

Tableau III.9 Comparaison des (σ) proposé dans ce travail avec Ramesh L. (2008).

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

- ❖ Mon résultats pour le AAPE est inférieure que le travail de Ramesh L. (2008) .

III-3-4- Exemples d'application :

Voici des exemples d'application de calcule pour la méthode proposée,

- **Densité (ρ) :**

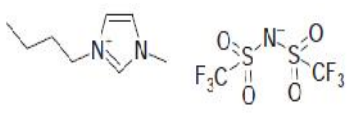
composé	Valeur Exp	Interactions	Fréquence	Valeurs
 1-Butyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide	0,603	CH3 et IM et CH2	1	-0,142
		CH3 et CH2	1	-0,069
		CH2 et CH2	2	-0,009
		IM et N+	1	-0,144
		SO2 et N et SO2	1	-0,311
		>C< et SO2	2	0,000
		>C< et F	6	0.012
		$\Sigma N_i p_i = -0,612$		

Tableau III.10 Exemples d'application pour la densité.

$$\text{Préd } (\rho) = A + \Sigma N_i \rho_i ; (A = 1,128).$$

$$\diamond \text{ Préd } \rho = 1,128 + (-0,612) = 0,516 \text{ g/cm}^3.$$

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = a * \text{Préd}(\rho) / (b + \text{Préd}(\rho)) ; (a = 833,942, b = 832,942).$$

$$\diamond \rho = (833,942 * 0,516) / (832,942 + 0,516) = 0,526 \text{ g/cm}^3.$$

▪ Tensioactif (σ) :


composé	Valeur Exp	Interactions	Fréquence	Valeurs
 1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	36,9	CH3 et IM et CH2	1	-21,080
		CH3 et CH2	1	1,925
		CH2 et CH2	5	-2,011
		IM et P	1	2,991
		P et F	6	0,000
$\Sigma N_i \sigma_i = -26,219$				

Tableau III.11 Exemples d'application pour tension superficielle.

$$\text{Préd } (\sigma) = A + \Sigma N_i \sigma_i ; (A = 63,954)$$

$$\diamond \text{ Préd } \sigma = 63,954 + (-26,219) = 37,33 \text{ mN/M}$$

$$\sigma \text{ (mN/M)} = a * (\text{Préd } \sigma) / (b + (\text{Préd } \sigma)) ; (a = 140339,24, b = 140544,27).$$

$$\diamond \sigma = (140339,24 * 37,33) / (140544,27 + 37,33) = 37,23 \text{ mN/M}.$$

▪ Photochromisme (ET_{30})

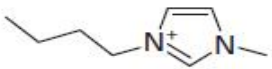
composé	Valeur Exp	Interactions	Fréquence	Valeurs
 1-Butyl-3- methylimidazolium tetrafluoroborate	52,4	CH3 et IM et CH2	1	3,450
		CH3 et CH2	1	0,638
		CH2 et CH2	2	-0,144
		IM et B	1	0,000
		B et F	4	-0,014
$\Sigma N_i ET_{30i} = 3,744$				

Tableau III.12 Exemples d'application pour photochromisme

$$\text{Préd (ET}_{30}) = A + \sum \text{Ni ET}_{30i}; (A = 48,118)$$

$$\diamond \text{ Préd (ET}_{30}) = 48,118 + (3,744) = 51,86 \text{ (Kcal mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{ET}_{30}(\text{Kcal mol}^{-1}) = a * \text{Exp} (b * (\text{Préd (ET}_{30}))); (a = 19,84, b = 0,018).$$

$$\diamond \text{ ET}_{30} = (140339,24 * 37,33) / (140544,27 + 37,33) = 50,02 \text{ (Kcal mol}^{-1}\text{)}$$

III-3-5-La représentation graphique :

La représentation graphique est une autre manière de représentation des données, dans cette partie nous avons basés sur deux types des graphes. Ces deux graphes permettent de visualiser respectivement la distance entre les prédictions et les observations (Valeur expérimentales ; pour un modèle idéal, les point seraient tous sur la bissectrice).

▪ graphes du (ρ) :

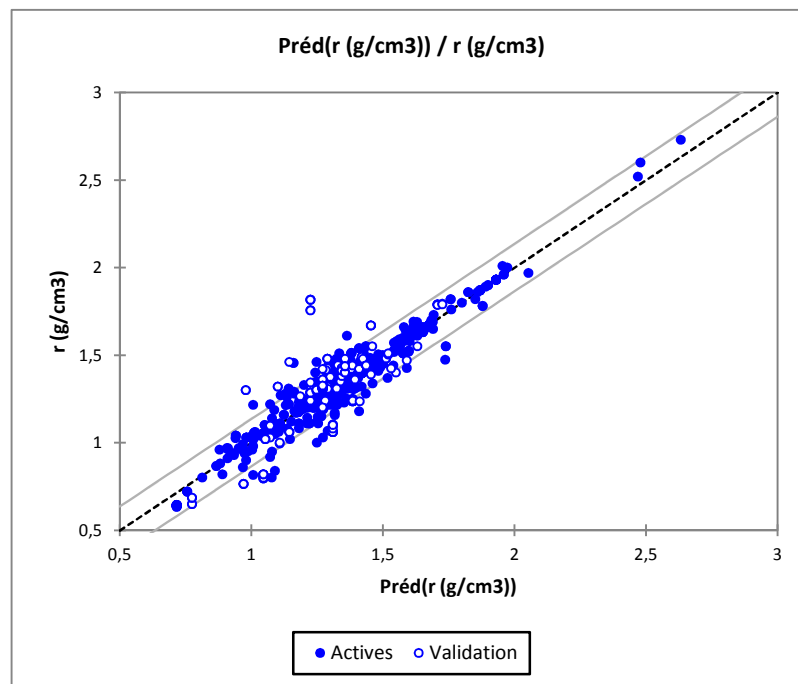


Figure III.1 Distance entre les prédictions et les observations de la densité (linière) .

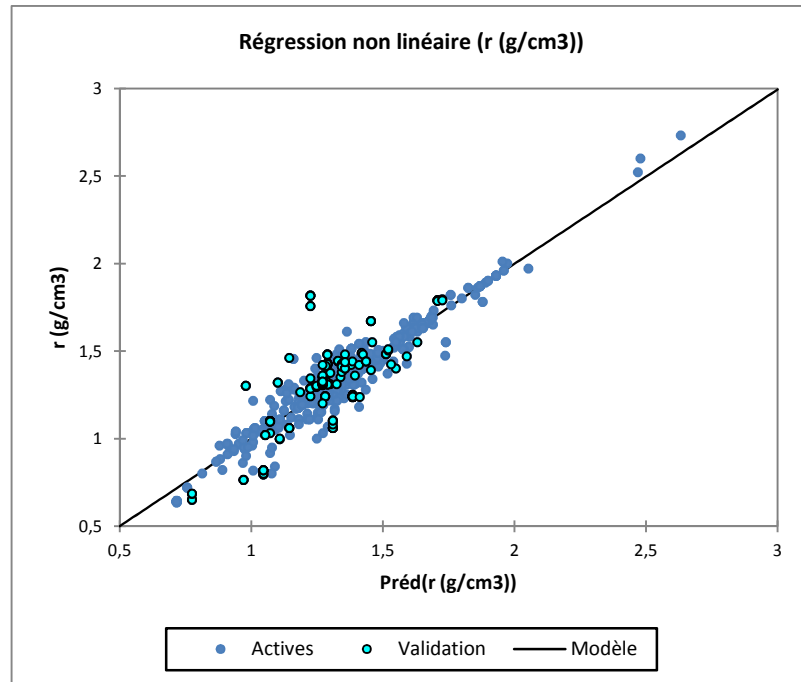


Figure III.2 Distance entre les prédictions et les observations de la densité (non linière) .

▪ graphes du (K) :

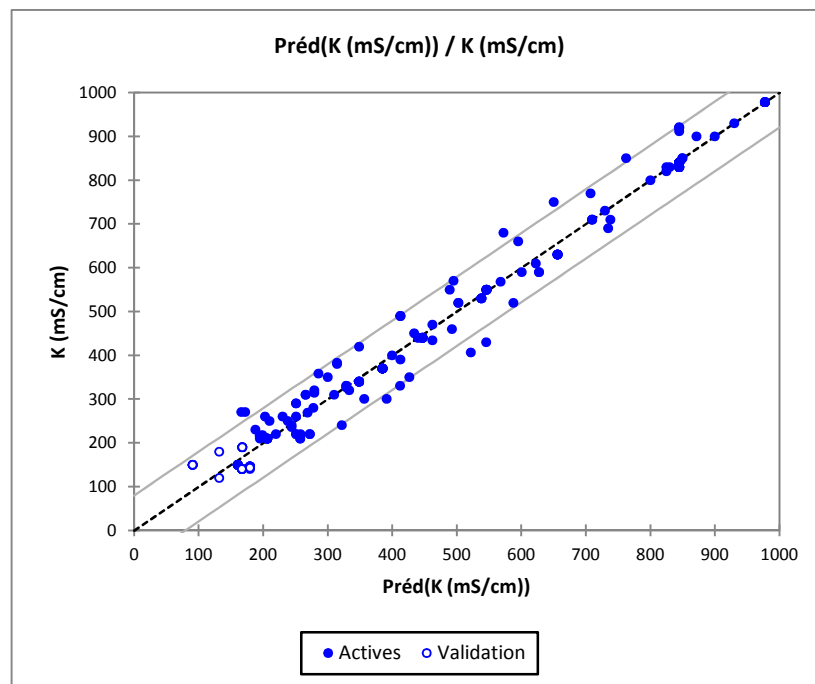


Figure III.3 Distance entre les prédictions et les observations de la conductivité (linière) .

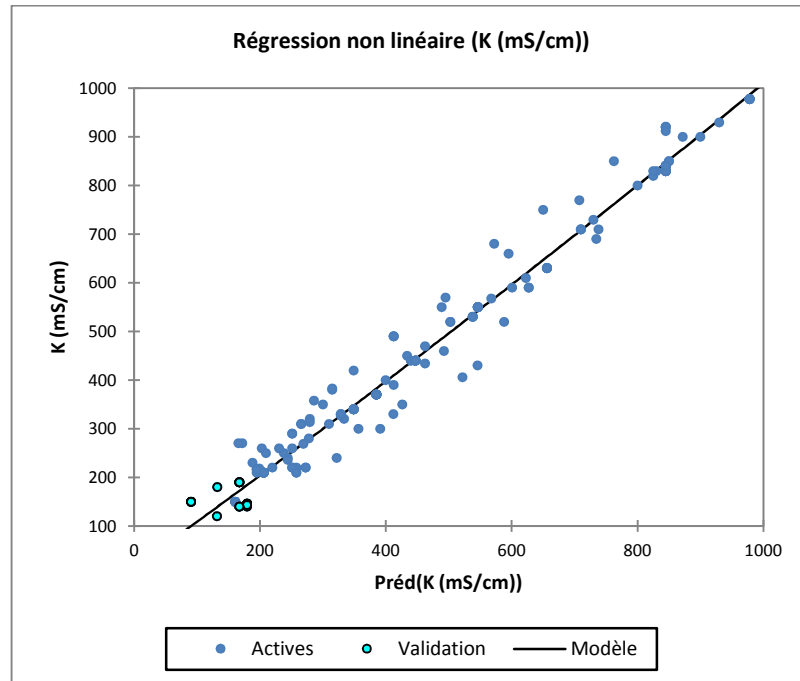


Figure III.4 Distance entre les prédictions et les observations de la conductivité (non linière) .

▪ graphes du (η) :

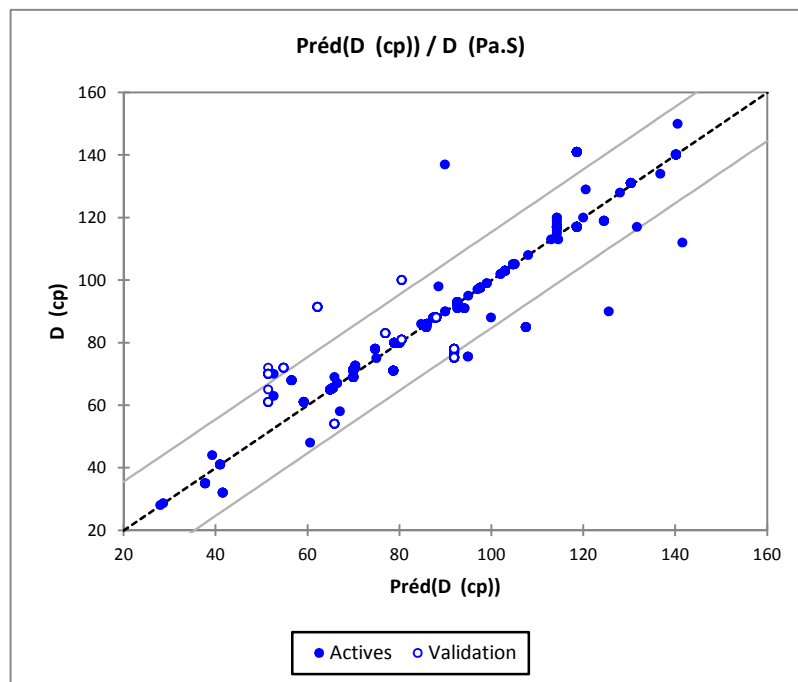


Figure III.5 Distance entre les prédictions et les observations de la viscosité (linière).

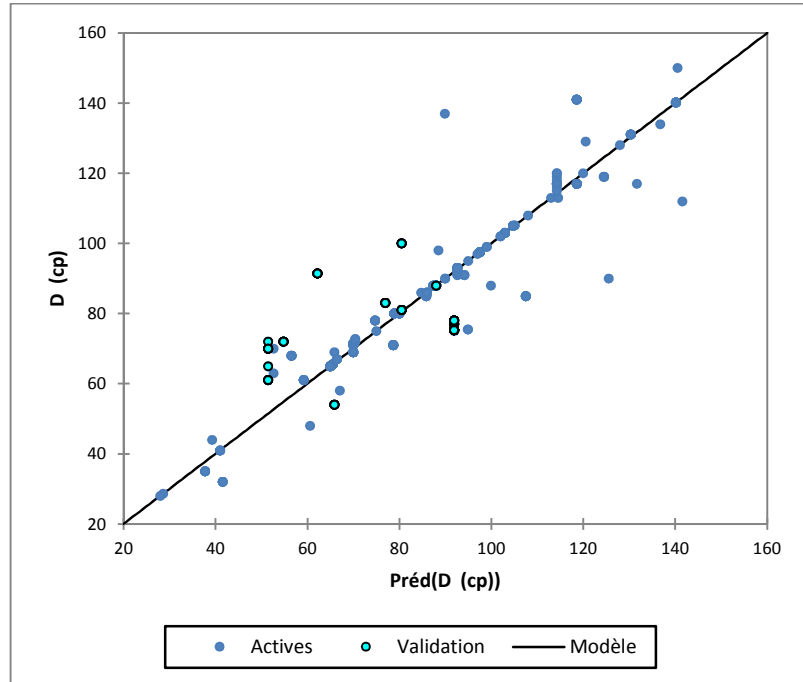


Figure III.6 Distance entre les prédictions et les observations de la viscosité (non linière)

- graphes du (σ) :

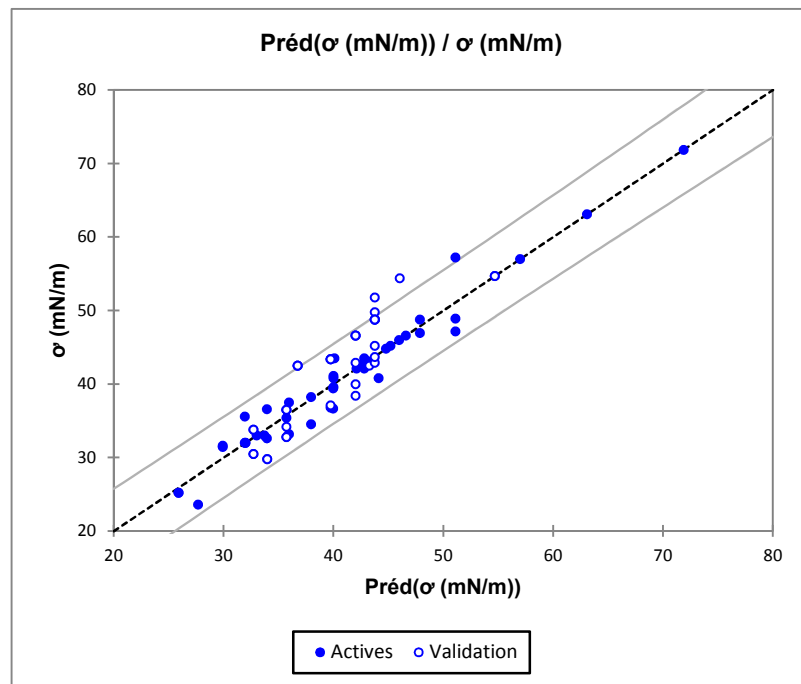


Figure III.7 Distance entre les prédictions et les observations de tensioactif (linière).

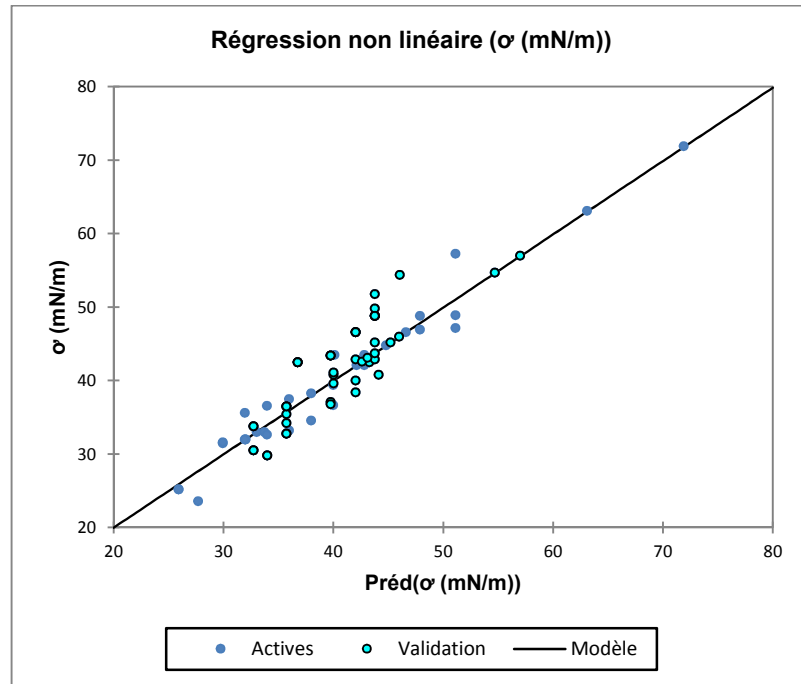


Figure III.8 Distance entre les prédictions et les observations de tensioactif (non linière).

- graphes du (ET₃₀) :

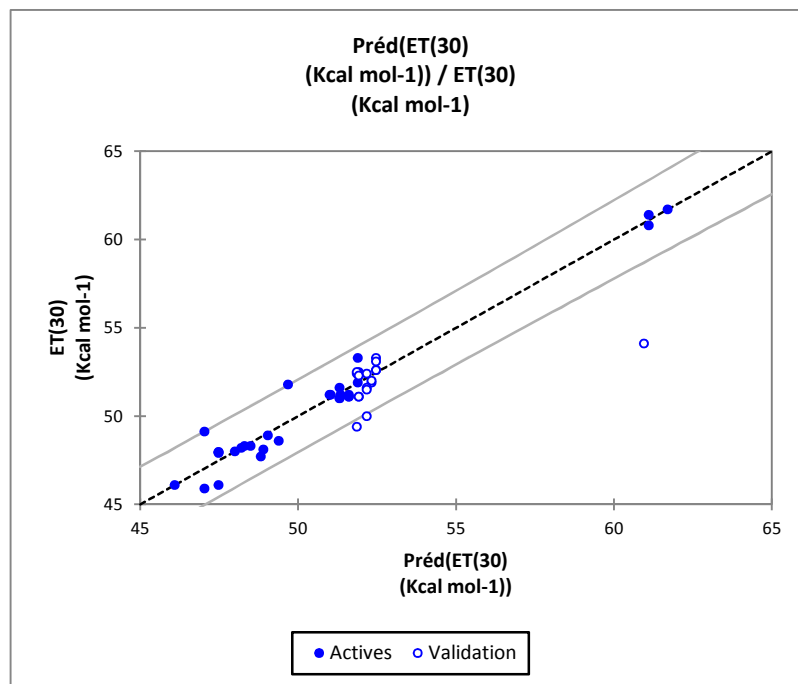


Figure III.9-Distance entre les prédictions et les observations de photochromisme (linière).

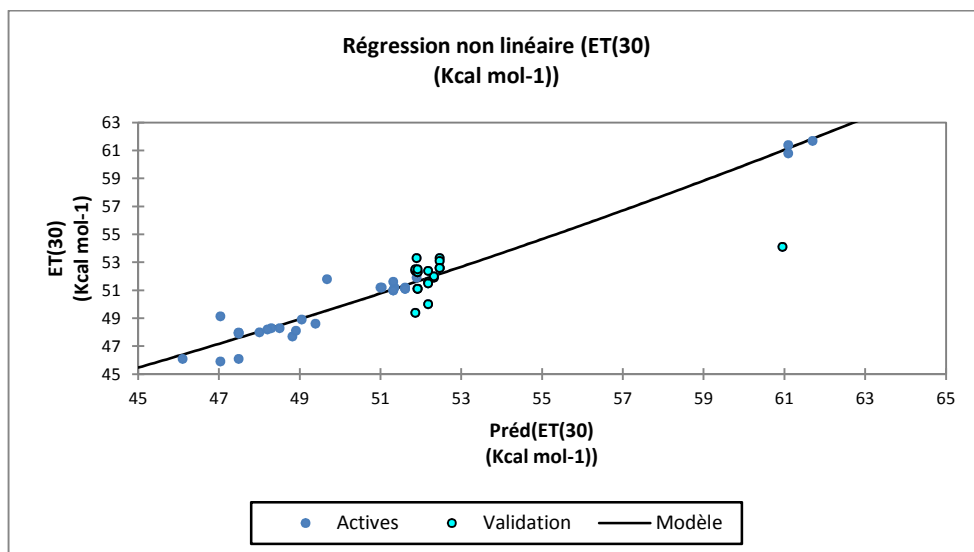


Figure III.10 Distance entre les prédictions et les observations de photochromisme (non linière).

L'analyse des résultats graphiques montre que :

- La différence entre les prédictions et les valeurs expérimentales comme le représentent les graphes de distance, n'est pas grande pour toutes les propriétés, à l'exception de quelques points qui représentent une divergence de la bissectrice. On peut dire en générale, que la plupart des points prédites s'approchent de l'idéalité, c'est-à-dire s'approchent de confondre avec les valeurs expérimentales sur la bissectrice.
- D'autre coté, la comparaison entre les graphes de distance (de point de vue bande qui comprise les points d'intersection et de point vue nombre des valeurs divergent) des propriétés elles-mêmes, montre que le graphe du (ρ) devient en première place, alors que le graphe la (K) en dernière place.

III-4- Conclusions :

Dans ce chapitre on a essayé de présenter les résultats des régressions des valeurs expérimentales des propriétés étudiés aux modèles proposés ; obtenus par la méthode d'interaction de groupe sous deux formes, sont les sommaires statistiques et les graphiques, et de comparer ces résultats avec d'autre méthodes. Après l'analyse de ces résultats on peut conclure que :

- ❖ les résultats montrent que la méthode d'interaction de groupe peut estimer les propriétés étudiées de plusieurs liquides ioniques qui ont donné des résultats généralement bien.
- ❖ les faibles erreurs trouvées avec cette méthode proposée peuvent estimer les propriétés étudiées avec une meilleure précision que les autres modèles disponibles dans la littérature.

Conclusion générale

Dans ce travail d'étude on propose une nouvelle technique d'estimation propriétés physico-chimiques basée sur les interactions binaires (interactions entre deux groupes simples et voisins) avec l'ajoute des quelques groupes qui simplifié l'application, Ce principe d'estimation est similaire à celui de Marerro et Pardillo, à l'exception que ce dernier basé sur des interactions binaires seulement.

Pour avoir les résultats de cette estimation on a utilisé le logiciel XLSTAT, l'utilisation de ce logiciel est simple, facile ainsi que les étapes de régression ne prend pas beaucoup de temps.

D'autre côté et afin d'illustrer la fiabilité des modèles utilisés, en comparaison avec les autres méthodes de prédiction, on a utilisé deux types des résultats, sont les sommaires statistiques et graphiques. Donc d'après ce travail, on peut tire les conclusions suivantes :

- ❖ La technique utilisée pour développer cette méthode a l'avantage de distinguer entre quelques différents isomères des liquides ioniques, au contraire des autres méthodes basée sur des groupes simples et les méthodes de Marerro et Pardillo.
- ❖ La régression a donnée des valeurs des erreurs généralement bien, avec un pourcentage de déviation moyennement acceptable.
- ❖ Quand le nombre de composés qui constitue la base des donnés est grand par apport au nombre des interactions, la régression sera plus précise.

Références bibliographiques

- Alexander Kokorin (2011): 'Ionic liquids: theory, properties, new approaches'. *Copyright © 2011 InTech*.
- Anne-Laure Revelli(2010), 'Etude thermodynamique des Liquides. applications à la protection de l'environnement'. Thèse de doctorat: *Nancy Université*.
- Bachir Aoun (2010), 'Liquides ioniques structure et dynamique'. Thèse de doctorat: *Université d'Orléans*.
- Bor-Kuan Chen et al (2013), 'A high correlate and simplified QSPR for viscosity of imidazolium-based ionic liquids'. *Department of Materials Engineering, Kun Shan University, Tainan, Fluid Phase Equilibria 350 (2013) 37– 42*.
- Clotilde Ferroud et Alain Guy (2007), 'Liquides ioniques à température ambiante'. *Editions T.I. K 313-5-2007*.
- Deng Yun (2011), 'Propriétés physico-chimiques et impact Environnemental de liquides ioniques'. Thèse doctorat : *université blaise pascal U. F. R. Sciences*.
- Florence Gayet (2008), 'agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux'. Thèse doctorat: *l'université de Toulouse*.
- Freyland .W et al (2011), 'Liquid Metals, Molten Salts, and Ionic Liquids: Some Basic Properties'. *Coulombic Fluids, Springer Series in Solid-State Sciences 168, 2011, XII, 180P. Hardcover*.
- F. S. Mjalli, et al (2013), 'Surface Tension of Ionic Liquids Analogues Using the QSPR Correlation'. *International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 4, No. 3, June 2013*.
- Jing Tong et al (2007), 'Surface Tension and Density of 1-Methyl-3-hexylimidazolium Chloroindium'. *J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1497-1500*.

Références bibliographiques

- Hiroyuki Matsuda et al (2007), 'Computer-aided reverse design for ionic liquids by QSPR using descriptor of group contribution type for ionic conductivities and viscosities'. *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 434–443.
- Gilles Mouters et Isabelle Billard (2007), 'Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie'. *Techniques de l'Ingénieur, AF 6 712 -1*.
- Luís C. Branco et al (2011), 'Physico-Chemical Properties of Task-Specific Ionic Liquids'. *InTech Europe, University Campus STeP Ri, Slavka Krautzeka 83/A*.
- Marrero, M.J .and Pardillo (1999), 'estimation of pure compounds properties using group-interaction contribution'. *AIChE Journal, March 1999, Vol.45, No.3*.
- 'Modèle mathématique ' http://WWW.answers.com/economic.order.quantity_ (consulté le (12/03/2013)).
- Prem Kilaru et al (2007), 'Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations' .*J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 2306-2314.
- Ramesh L et al (2008), 'Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tensions of ionic liquids'. *Fluid Phase Equilibria* 265 (2008) 57–65.
- Safar Ali Shojaee et al (2013), 'A new correlation for estimating thermal conductivity of pure ionic liquids'. *Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology of Iran (Mahshahr Branch), IranbSchool. Fluid Phase Equilibria* 354 (2013) 199–206.
- Seyyed .A et al (2012), 'Predictive quantitative structure-property relationship model for the estimation of ionic liquids viscosity'. *Ind .Eng .Chem .Res, 2012, 51 (5), pp2470-2477*.

Références bibliographiques

- Thibaut Gutel (2007), 'Les Liquides Ioniques- Leur Utilisation Et Leur Role Comme Solvants De Reaction Catalytique'. Thèse doctorat: *présentée devant l'université caudé bernard - lyon1*.
- Tzi-Yi Wu et al (2011), 'Effect of Temperature on the Physico-Chemical Properties of a Room Temperature Ionic Liquid (1-Methyl-3-pentylimidazolium Hexafluorophosphate) with Polyethylene Glycol Oligomer'. *International Journal of Molecular Sciences*. 2011, 12, 2598-2617.
- Yannis Francois (2006), 'Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC'. Thèse de doctorat: *de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*.
- Zhang Suojia et al (2006), 'Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation'. *Vol. 35, No. 4*.
- Zhang Suojia et al (2009), 'Ionic Liquids'. *The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK*.

Tableau -1: contributions des groupes interactions [Marrero et Pardillo. 1999].

Interactions with CH3 - (ia single bond)		Interactions with CH2 - (ia single bond)	
CH3-et CH3- CH3-et-CH2- CH3-et >CH- CH3-et >C CH3-et =CH- CH3-et =C CH3-et C- CH3-et >CH-(r) CH3-et >C (r) CH3-et -C- (r) CH3-et -F CH3-et -Cl CH3-et -Br CH3-et -I	CH3-et -OH CH3-et -O- CH3-et >CO CH3-et -CHO CH3-et -COOH CH3-et -COO-(o) CH3-et -COO-(c) CH3-et NH2- CH3-et >NH CH3-et >N- CH3-et -CN CH3-et -NO2 CH3-et -SH CH3-et -S-	-CH2-et-CH2- -CH2-et >CH- -CH2-et >C -CH2-et =CH- -CH2-et C- -CH2-et >CH-(r) -CH2-et >C (r) -CH2-et -C- (r) -CH2-et -F -CH2-et -Cl -CH2-et -Br -CH2-et -I -CH2-et -OH -CH2-et -O-	-CH2-et >CO -CH2-et -CHO -CH2-et -COOH -CH2-et -COO-(o) -CH2-et -COO-(c) -CH2-et NH2- -CH2-et >NH -CH2-et >N- -CH2-et -CN -CH2-et -SH -CH2-et -S-
Interactions with nonring >CH- (ia single bond)		Interactions with nonring >C (ia single bond)	
>CH-et >CH- >CH-et >C >CH-et =CH- >CH-et =C >CH-et =C-(r) >CH-et >CH-(r) >CH-et >C (r) >CH-et -F	>CH-et -Cl >CH-et -OH >CH-et -O- >CH-et >CO >CH-et -CHO >CH-et -COOH >CH-et -COO(c) >CH-et NH2- >CH-et >NH	>C et >C >C et =CH- >C et =C >C et >CH- >C et =CH-(r) >C et =C (r) >C et =C >C et -F	>C et -Cl >C et -OH >C et -O- >C et >CO >C et -COOH >C et =O >C et -O- >C et -N
Interactions with =CH2 (ia double bond)		Interactions with =CH- (ia double bond)	
=CH2 et =CH2 =CH2 et =CH-	=CH2 et =C =CH2 et =C=	=CH-et =CH- =CH-et =C =CH-et =C= =CH-et =C =CH-et C- =CH-et =C (r) =CH-et -F =CH-et -Cl	=CH-et -O- =CH-et -CHO =CH-et -COOH =CH-et -COO-(o) =CH-et -COO-(c) =CH-et -CN

Interactions avec non ring CH (une double liaison)		Interactions with nonring =C-(ia double bond)	Interactions with nonring =C- (ia simple bond)
=CH-et =CH- =CH-et=C =CH-et =C= =CH-et =C =CH-et C- =CH-et =C (r) =CH-et F =CH-et -Cl	=CH-et -O- =CH-et -CHO =CH-et -COOH =CH -et-COO-(o) =CH -et-COO-(c) =CH-et -CN	=C et =C =Cet =C=	=C et =C =Cet =C=
Interactions with nonring =C= (ia triple bond)	Interactions with nonring CH (ia triple bond)	Interactions with nonring C- (ia triple bond)	Interactions with J H (forming formaldehyde, formic acid)
=C= et =O =C= et -O-	CH et CH CH et C-	C- et C-	-H et-CHO -H et -COOH -H et-COO -(c)
Interactions avec Cl (liaison simple)	Interactions avec O (liaison simple)	Interactions avec nonring CO (liaison simple)	Interactions avec NH2 (liaison simple)
-Cl et >CO	-O- et >CO -O- et =N- (r)	>CO et >CO	-NH2 et >NH

- -OH dans un composé non aromatique.
- (p) -OH dans un composé aromatique.
- (c) Interaction avec le groupe ester par l'intermédiaire d'un atome de carbone.
- (o) Interaction avec le groupe ester par un atome d'oxygène.
- (r) Groupe de sonnerie.
- (rr) Groupe d'appel d'interagir avec un groupe se produisant dans un cycle différent (Composés hétérocycliques).
- (--) Contribution qui n'a pas été calculé.

Tableau-2- quelques fragments d'interaction de groupes des types liquides ioniques .

Interactions with -CH ₂ - (ia single bond)	Interactions with CH ₃ - (ia single bond)
-CH ₂ -et >N ⁺ - -CH ₂ -et -NH ⁺ -CH ₂ -et -NH ₃ ⁺	CH ₃ -et >N ⁺ -
Interactions with =CH- (ia double bond)	Interactions with =C- (ia simple bond)
=CH-et - NH ⁺ =CH-et - N ⁺	=C- et -NH ⁺
Interactions with =N- (ia simple bond)	Interactions with -Im (ia simple bond)
=N et- NH ⁺ =N et- NH ⁺	Br ⁻ et Im Cl ⁻ et Im ClO ₄ ⁻ et Im NO ₃ ⁻ et Im -O ⁻ et Im BF ₄ ⁻ et Im PF ₆ ⁻ et Im

Résumé :

Ces dernières décennies, les liquides ioniques (LIs) suscitent un intérêt de plus en plus grand des chimistes pour leurs applications comme milieux réactionnels et sont de plus en plus utilisés dans les secteurs de l'industrie. Mais, l'utilisation des liquides ioniques est limitée par manque de connaissances fondamentales et par l'absence de données fiables sur leurs propriétés ; Dans ce thème de mémoire, nous avons sélectionné des quelques propriétés (densité, tension superficielle (), photochromisme (ET₃₀) ...etc.) des composés qui sont considérés des modèles mathématique en fonction des paramètres dépendants de la structure moléculaire et pour régression.

Les résultats des calculs montrent que la méthode d'interaction de groupe peut estimer les propriétés étudiées de plusieurs liquides ioniques qui donnent des résultats généralement bien et les faibles erreurs.

Mots clés : Liquide ionique, propriétés thermo-physique, Interactions des groupes, régression.

Summary:

In recent decades, ionic liquids (ILs) are generating interest of more and more chemists to their applications as reaction media and are increasingly used in industries. However, the use of ionic liquids is limited by lack of basic knowledge and the lack of reliable data on their properties in the subject of memory, we selected some properties (density, surfactant (), photochromism (ET₃₀)... etc.) compounds which are considered of mathematical models based on dependent parameters of the molecular structure and regression.

The results of calculations show that the method of interaction of group can estimate the properties studied several ionic liquids which given results generally well with the weak errors.

Key words: Ionic liquid, thermo-physical properties, Interactions of the groups, regression.