

Titre: Modélisation de la viscosité des mélanges binaires et ternaires de
liquides ioniques

Auteur: Anya Fettouma Bouarab
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bouarab, A. F. (2020). Modélisation de la viscosité des mélanges binaires et
ternaires de liquides ioniques [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/5250/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5250/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Christian Robelin, & Jean-Philippe Harvey
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Modélisation de la viscosité des mélanges binaires et ternaires de liquides
ioniques**

ANYA FETTOUMA BOUARAB

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Avril 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Modélisation de la viscosité des mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques

présenté par **Anya Fettouma BOUARAB**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Nick VIRGILIO, président

Christian ROBELIN, membre et directeur de recherche

Jean-Philippe HARVEY, membre et codirecteur de recherche

Marie-Claude HEUZEY, membre

DÉDICACE

« *Panta Rhei* » (*Tout passe*)

Héraclite

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier Christian Robelin pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet, en particulier de faire un stage à l'étranger, et d'avoir dirigé de près ce travail. Son côté méthodique et organisé m'a été d'une aide précieuse pendant ces deux ans.

Je remercie aussi Jean-Philippe Harvey pour avoir codirigé ce travail. Ses corrections et commentaires avisés ont de beaucoup contribué à la qualité scientifique de ce document.

Merci au Prof. João Coutinho de m'avoir accueillie au sein du laboratoire PATH à l'institut CICECO pendant 3 mois. Je remercie aussi Mónia Martins d'avoir encadré mon stage expérimental et Liliana Silva qui m'a aidée à organiser mes expériences. Je remercie toute l'équipe du PATH pour son accueil chaleureux dans la grande et joyeuse « Pathmily».

Merci à Olga Stolarska et Marcin Smiglak pour avoir effectué de (nombreuses) mesures de viscosité pour les systèmes d'halogénures d'alkylpyridinium mais aussi pour les mesures de viscosité manquantes du système à base d'hexafluorophosphates. Leur aide a grandement contribué à l'aboutissement du projet.

Je remercie Natalia Plechkova et son équipe du QUILL pour les mesures de viscosité pour le système d'imidazolium.

Je remercie tous les membres du CRCT pour leur accueil au sein du groupe de recherche et pour le bon souvenir qu'ils me laissent de ces deux ans de maîtrise.

Merci à Antoine Rinent, Guillaume Rouaut, Maxime Aubé, Myriam Mahfoud et Sara Benalia pour leur amitié, leur support moral et les parties de belote coinchée.

Finalement, je remercie mes parents, ma sœur et mon frère pour leur soutien et encouragement.

Ce projet a été financé par le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le programme de bourses de recherche à l'international MITACS Globalink.

RÉSUMÉ

Les liquides ioniques sont des sels avec un cation ou un anion organique, dont la température de fusion est typiquement inférieure à 100 °C. Ces liquides présentent de nombreux avantages par rapport aux solvants moléculaires organiques comme une faible tension de vapeur, et une bonne stabilité thermique et électrochimique. La variété des cations et des anions disponibles permet d'ajuster les propriétés d'un liquide ionique pour une application ciblée. Les mélanges de liquides ioniques augmentent le nombre de combinaisons possibles tout en étant plus simples à préparer.

Ce travail consiste en la modélisation de la viscosité de mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques. Les données expérimentales de viscosité utilisées dans ce travail pour la calibration des modèles ont été tirées de la littérature ou obtenues par le biais de collaborations internationales. La connaissance des diagrammes de phases permet de mesurer la viscosité sur la plus grande gamme de température possible pour des échantillons monophasiques liquides. Lorsque nécessaire, le diagramme de phases a été mesuré au préalable par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) puis modélisé. Dans ce cas, la phase liquide a été modélisée avec le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) et les solutions solides pertinentes ont été modélisées à l'aide du « Compound Energy Formalism » (CEF).

Un nouveau modèle de viscosité basé sur l'équation de Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) et le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) a été proposé dans ce travail.

Ce modèle a été calibré en suivant une méthodologie de type CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) pour les systèmes suivants : le système ternaire à anion commun hexafluorophosphate $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ (où $[C_4mpyrr]$ = 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium; $[C_4mpy]$ = 1-butyl-3-méthylpyridinium; $[C_4mpip]$ = 1-butyl-1-méthyl-piperidinium), le système ternaire réciproque $[C_2py]$, $[C_4py]$ // Br, Cl (avec $[C_npy]$ = 1-alkylpyridinium), et le système ternaire à cation commun $[C_4mim]Cl$ - $[C_4mim][NO_3]$ - $[C_4mim][MeSO_3]$ (où $[C_4mim]$ = 1-butyl-3-méthylimidazolium et Me = CH₃). Les données ternaires, lorsqu'elles étaient disponibles, ont servi à valider la capacité prédictive du modèle. En parallèle, une comparaison des résultats obtenus avec ceux de l'équation empirique de Grunberg-Nissan a été faite pour les deux systèmes à ion commun. Les données de viscosité ont généralement été mieux reproduites par le modèle de viscosité proposé.

Pour le système ternaire à anion commun $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ ainsi que pour $[C_4mim][PF_6]$ ($[C_4mim]$ = 1-butyl-3-methylimidazolium), des mesures par calorimétrie différentielle à balayage ont été faites pour les composés purs, les sous-systèmes binaires et deux sections isoplèthes ternaires. Les diagrammes de phases du système ternaire et de ses sous-systèmes binaires ont ensuite été modélisés. Les données originales de viscosité binaires et ternaires ont été reproduites par le modèle de viscosité proposé avec une déviation moyenne relative de 1.71 % et 1.28 %, respectivement. Des données d'entropie configurationnelle tirées de la littérature pour le liquide pur $[C_4mim][PF_6]$ ont permis d'identifier les limites du modèle proposé à travers la théorie de Gibbs-Adam.

Pour le système ternaire réciproque $[C_2py]$, $[C_4py]$ // Br, Cl, des données originales de viscosité ont été obtenues pour les quatre composés purs, les quatre sous-systèmes binaires à ion commun et les deux sections diagonales réciproques. Les deux paramètres réciproques du modèle de viscosité proposé ont été optimisés en utilisant les données expérimentales le long d'une seule diagonale réciproque. La capacité prédictive du modèle proposé a ensuite été testée à partir des données le long de l'autre diagonale réciproque, qui n'ont pas servi à l'obtention des paramètres du modèle. La discordance (à basse température seulement) entre les données de viscosité pour deux compositions voisines du centre du carré réciproque n'a pas permis d'obtenir des résultats concluants pour la validité du modèle de viscosité et semble indiquer une limitation de ce dernier.

Pour le système ternaire à cation commun $[C_4mim]Cl$ - $[C_4mim][NO_3]$ - $[C_4mim][MeSO_3]$, les données de viscosité tirées de la littérature pour les composés purs et les trois sous-systèmes binaires correspondants ont été modélisées avec le modèle de viscosité proposé. En raison de sévères problèmes d'hygroscopie rencontrés pour le sous-système binaire $[C_4mim]Cl$ - $[C_4mim][NO_3]$, des données de viscosité ternaires n'ont pas pu être obtenues. Des prédictions ternaires ont tout de même été présentées sous la forme de courbes d'iso-viscosité.

ABSTRACT

Ionic liquids are salts with an organic cation or anion, whose melting temperature is typically below 100°C. These liquids have many advantages over organic molecular solvents such as low vapour pressure, and good thermal and electrochemical stability. The variety of cations and anions available makes it possible to adjust the properties of an ionic liquid for a targeted application. Mixtures of ionic liquids increase the number of possible combinations while being easier to prepare.

This work consists of the viscosity modelling of binary and ternary mixtures of ionic liquids. The experimental viscosity data used in this work for model calibration were taken from the literature or obtained through international collaborations. Knowledge of phase diagrams made it possible to measure viscosity over the widest possible temperature range for single-phase liquid samples. Where necessary, the phase diagram was measured beforehand by differential scanning calorimetry (DSC) and then modelled. In this case, the liquid phase was modeled with the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) and the relevant solid solutions were modeled using the Compound Energy Formalism (CEF).

A new viscosity model based on the Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan equation (MYEGA) and the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) was proposed in this work. This model has been calibrated following a CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) methodology for the following systems: the common-anion hexafluorophosphate ternary system $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ (where $[C_4mpyrr]$ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium; $[C_4mpy]$ = 1-butyl-3-methylpyridinium; $[C_4mpip]$ = 1-butyl-1-methyl-piperidinium), the reciprocal ternary system $[C_2py]$, $[C_4py]$ // Br, Cl (with $[C_npy]$ = 1-alkylpyridinium), and the common-cation ternary system $[C_4mim]Cl$ - $[C_4mim][NO_3]$ - $[C_4mim][MeSO_3]$ (where $[C_4mim]$ = 1-butyl-3-methylimidazolium and Me = CH₃). Ternary data, when available, were used to validate the predictive capability of the model. In parallel, a comparison of the results obtained with those of the Grunberg-Nissan empirical equation was made for the two common-ion systems. The viscosity data were generally better reproduced by the proposed viscosity model.

For the common-anion ternary system $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ as well as for $[C_4mim][PF_6]$ ($[C_4mim]$ = 1-butyl-3-methylimidazolium), differential scanning calorimetry

measurements were made for the pure compounds, the binary subsystems and two ternary isoplethal sections. The phase diagrams of the ternary system and its binary subsystems were then modelled. The new binary and ternary viscosity data were reproduced by the proposed viscosity model with an average absolute relative deviation of 1.71% and 1.28%, respectively. Configurational entropy data from the literature for the pure liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ allowed to identify the limitations of the proposed model through the Gibbs-Adam theory.

For the reciprocal ternary system $[\text{C}_2\text{py}]$, $[\text{C}_4\text{py}]$ // Br, Cl, original viscosity data were obtained for the four pure compounds, the four binary common-ion subsystems and the two reciprocal diagonal sections. The two reciprocal parameters of the proposed viscosity model were optimized using experimental data along one reciprocal diagonal. The predictive capability of the proposed model was then tested using the data along the other reciprocal diagonal, which were not used to obtain the model parameters. The discrepancy (at low temperature only) between the viscosity data for two compositions close to the centre of the reciprocal square led to inconclusive results for the validity of the viscosity model and suggests a limitation of the model.

For the common-cation ternary system $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$, viscosity data from the literature for the pure compounds and the three corresponding binary subsystems were modelled with the proposed viscosity model. Due to severe hygroscopic problems encountered for the binary subsystem $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$, ternary viscosity data could not be obtained. Ternary predictions were nevertheless presented in the form of iso-viscosity curves.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXI
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Applications des liquides ioniques et leurs mélanges	9
2.1.1 Électrolytes.....	9
2.1.2 Dissolution des polymères biosourcés	10
2.1.3 Absorption du dioxyde de carbone.....	11
2.1.4 Extraction des métaux	12
2.2 Mesure de la viscosité des mélanges binaires et ternaires des liquides ioniques	13
2.3 Modélisation de la viscosité des liquides ioniques purs et de leurs mélanges binaires	24
2.3.1 Corrélations empiriques	24
2.3.2 Relations Structure-Propriétés et Contribution de groupe	30
2.3.3 Modèles semi-empiriques	43
CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	66
3.1 Influence des impuretés sur les propriétés physico-chimiques	66

3.1.1	Titration de Karl-Fischer	68
3.1.2	Spectroscopie RMN	68
3.2	Détermination du diagramme de phase	69
3.2.1	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	70
3.2.2	Méthodes visuelles	72
3.3	Mesure de la viscosité	73
3.3.1	Rhéomètre	75
3.3.2	Viscosimètre rotationnel Stabinger	76
CHAPITRE 4 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHÉRENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE LA RECHERCHE		77
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: PHYSICAL PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIA FOR HEXAFLUOROPHOSPHATE-BASED IONIC LIQUID TERNARY MIXTURES AND THEIR CORRESPONDING SUBSYSTEMS.....		79
Abstract:		79
5.1	Introduction	80
5.2	Materials and methods	83
5.2.1	Pure compounds	83
5.2.2	Mixture preparation.....	84
5.2.3	Phase diagram determination	85
5.2.4	Viscosity and density measurements.....	86
5.2.5	Modelling	86
5.3	Theory	87
5.3.1	Thermodynamic model	87
5.3.2	Viscosity Model	89

5.4	Results and discussion.....	92
5.4.1	Thermal behavior and phase diagram	92
5.4.2	Density and Viscosity.....	101
5.5	Conclusions	115
	Conflicts of interest	117
	Acknowledgements	117
CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : VISCOSITY OF A TERNARY RECIPROCAL SYSTEM CONSISTING OF 1-ALKYLPYRIDINIUM HALIDES		118
	Abstract :	118
6.1	Introduction	119
6.2	Materials and methods	122
6.2.1	Pure ionic liquids.....	122
6.2.2	Preparation of ionic liquid mixtures.....	123
6.2.3	Viscosity measurements.....	123
6.2.4	Water Content	124
6.2.5	Modelling	124
6.3	Theory	124
6.4	Results and discussion.....	127
6.5	Conclusions	145
	Acknowledgements	146
CHAPITRE 7 MODÉLISATION DE LA VISCOSITÉ DE MÉLANGES BINAIRES ET TERNAIRES DE LIQUIDES IONIQUES À CATION COMMUN.....		147
7.1	Liquides ioniques purs	148
7.2	Mélanges binaires.....	152
7.3	Prédictions pour le système ternaire.....	156

CHAPITRE 8	DISCUSSION GÉNÉRALE	158
8.1	Tendances structurales générales	158
8.2	Modèle de viscosité	159
CHAPITRE 9	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	163
RÉFÉRENCES		168
ANNEXES		192

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Revue de littérature des mesures de viscosité pour des mélanges binaires de liquides ioniques	15
Tableau 2.2 Revue de la littérature pour les modèles QSPR développés pour la viscosité des liquides ioniques.....	34
Tableau 2.3 Revue de la littérature pour les modèles de Contribution de Groupes développés pour la viscosité des liquides ioniques	40
Table 5.1 Properties of pure ionic liquids	84
Table 5.2 Fusion and solid-solid transition properties of pure compounds	92
Table 5.3 Optimized excess Gibbs energies of the solid solutions in the [C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpyr][PF ₆] binary system.....	97
Table 5.4 Optimized Gibbs energy of reaction (2) for the eutectic-type phase diagrams.....	98
Table 5.5 Optimized MYEGA parameters for pure ionic liquids and deviations for MYEGA and Arrhenius equations.....	105
Table 5.6 Optimized binary parameters for the proposed model and corresponding deviations.....	106
Table 5.7 Optimized binary interaction parameters for the Grunberg-Nissan mixing law and corresponding deviations.....	108
Table 5.8 Deviations of the proposed viscosity model for predicted ternary data.....	110
Table 5.9 Deviations of the Grunberg-Nissan mixing law for predicted ternary data	111
Table 6.1 IUPAC names, chemical structures, and melting temperatures T_m of the ionic liquids investigated in this work	121
Table 6.2 Optimized parameters of equation (92) for pure ionic liquids	129
Table 6.3 Optimized parameters for the common-ion binary systems and corresponding deviations	129

Table 6.4 Optimized ternary reciprocal parameters for the best scenario (scenario 1) and corresponding deviations.....	137
Table 6.5 Deviations of the Temkin-based approach (equation (111)) for the prediction of ternary reciprocal viscosity data	144
Tableau 7.1 Noms IUPAC, structures chimiques et températures de fusion des liquides ioniques étudiés.....	148
Tableau 7.2 Paramètres optimisés de l'équation MYEGA (92) pour les liquides ioniques purs .	150
Tableau 7.3 Paramètres du modèle de viscosité proposé optimisés pour les trois sous-systèmes binaires et déviations correspondantes	153
Tableau 7.4 Paramètres de l'équation de Grunberg-Nissan optimisés pour les trois sous-systèmes binaires et déviations correspondantes	156

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Cations (a) et anions (b) couramment utilisés dans les liquides ioniques	1
Figure 2.1 Courbe d'Angell. Reproduit avec autorisation de [95] Copyright© (2003) American Chemical Society.....	25
Figure 3.1 Différents types de DSC : à flux de chaleur (A) ; à compensation de puissance (B) ; Tian-Calvet (C) Reproduit avec autorisation de [220] Copyright© (2018) John Wiley and Sons	71
Figure 3.2 Principales géométries des rhéomètres rotatifs.....	75
Figure 3.3 Principe de fonctionnement du viscosimètre Stabinger. Reproduit avec autorisation de [231] Copyright © (2013) Springer Nature.....	76
Figure 5.1 Structures and names of the cations of the studied ILs.....	84
Figure 5.2 Schematic representation of a quadruplet (A and B are cations, and X and Y are anions. FNN = first-nearest-neighbour; SNN = second-nearest-neighbour).	87
Figure 5.3 Thermograms of: (a) [C ₄ mim][PF ₆] (no DSC signal was observed upon cooling) and (b) [C ₄ mpy][PF ₆].....	95
Figure 5.4 Thermograms of: (a) [C ₄ mpip][PF ₆] and (b) [C ₄ mpyrr][PF ₆]	96
Figure 5.5 Calculated phase diagrams of binary systems: (a) [C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpyrr][PF ₆] (The red lines represent the limiting slopes calculated with equation (96)); (b) [C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpy][PF ₆]; (c) [C ₄ mpy][PF ₆]-[C ₄ mpyrr][PF ₆]	99
Figure 5.6 Calculated liquidus projection of the [C ₄ mpy][PF ₆]-[C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpyrr][PF ₆] system. The region of composition corresponding to room-temperature ionic liquid (RTIL) mixtures is highlighted.	100
Figure 5.7 Calculated (predicted) ternary isoplethal sections in the [C ₄ mpyrr][PF ₆]-[C ₄ mpy][PF ₆]-[C ₄ mpip][PF ₆] system: (a) at 40 mol % [C ₄ mpy][PF ₆] from $T = 270$ to 320 K; (b) at 40 mol % [C ₄ mpy][PF ₆] from $T = 250$ to 320 K with intense thermal arrests below 273 K; (c) at a constant molar ratio $[C_4mpyrr][PF_6] / ([C_4mpyrr][PF_6] + [C_4mpip][PF_6])$ of 0.60	101

- Figure 5.8 Density of the [C₄mpip][PF₆]-[C₄mpy][PF₆] binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of [C₄mpy][PF₆] at different temperatures and (b) temperature at different compositions. Lines are linear fits to the density.102
- Figure 5.9 (a) Comparison between the viscometer and rheometer measurements of the viscosity of [C₄mpy][PF₆]; (b) Newtonian behavior of [C₄mpy][PF₆] over large ranges of temperature and shear rate: lines are a guide for the eye.103
- Figure 5.10 (a) Viscosity of pure ionic liquids; (b) Corresponding Arrhenius plots (the lines are linear fits to $\ln \eta = f(1/T)$ in the high-temperature range).104
- Figure 5.11 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the [C₄mpip][PF₆]-[C₄mpy][PF₆] binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of [C₄mpy][PF₆] and (b) temperature.....107
- Figure 5.12 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the [C₄mpip][PF₆]-[C₄mpyrr][PF₆] binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of [C₄mpyrr][PF₆] and (b) temperature.....107
- Figure 5.13 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the [C₄mpy][PF₆]-[C₄mpyrr][PF₆] binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of [C₄mpyrr][PF₆] and (b) temperature.....108
- Figure 5.14 Calculated (predicted) viscosity with the proposed model of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$ as a function of: (a) [C₄mpyrr][PF₆] mole fraction and (b) temperature109
- Figure 5.15 Calculated (predicted) viscosity with the proposed model of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$ as a function of (a) [C₄mpy][PF₆] mole fraction and (b) temperature.....109
- Figure 5.16 Grunberg-Nissan predictions for the viscosity of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$ as a function of: (a) [C₄mpyrr][PF₆] mole fraction and (b) temperature.110
- Figure 5.17 Grunberg-Nissan predictions for the viscosity of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$ as a function of: (a) [C₄mpy][PF₆] mole fraction and (b) temperature.....111

- Figure 5.18 Absolute deviations between the fitted and the experimental unary and binary viscosities for (a) the proposed viscosity model and (b) the Grunberg-Nissan mixing law 112
- Figure 5.19 Absolute deviations between the predicted and the experimental ternary viscosities for (a) the proposed viscosity model and (b) the Grunberg-Nissan mixing law.....112
- Figure 5.20 Predicted iso-viscosity curves with the proposed model for $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ melts at: (a) 318 K and (b) 363 K.....113
- Figure 5.21 (a) Fit of the configurational entropy of liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ [250] with equation (101). The highlighted area is the temperature range used for the fit of the viscosity of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$; (b) Fit using the Gibbs-Adam equation (90)115
- Figure 6.1 Examples of quadruplets in a ternary reciprocal A,B//X,Y salt mixture (A,B are two cations, and X,Y are two anions)126
- Figure 6.2 (a): Viscosity of pure ionic liquids (red ● : $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$; black ■ : $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$; blue ▲ : $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$; pink ◆ : $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$); (b) Corresponding Arrhenius plots (The lines are linear fits to $\ln \eta = f(1/T)$ in the high-temperature range)127
- Figure 6.3 Calculated (fitted) viscosity of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ common-cation binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ at 438.15 K (green ★), 428.15 K (red ●), 418.15 K (pink ◆), 408.15 K (blue ▲), and 398.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ of : (b) 0 (black ■), 0.53 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.31 (blue ▲), 0.71 (green ★).130
- Figure 6.4 Calculated (fitted) viscosity of $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ common-cation binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ at 443.15 K (green ★), 433.15 K (red ●), 423.15 K (pink ◆), 413.15 K (blue ▲), and 403.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.3 (blue ▲), 0.7 (green ★).131
- Figure 6.5 Calculated (fitted) viscosity of $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ - $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ common-anion binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ at 413.15 K (green ★), 393.15 K (red ●), 383.15 K (pink ◆), 373.15 K (blue ▲), and 363.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ of : (b) 0 (black ■), 0.48 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.30 (blue ▲), 0.70 (green ★).132

Figure 6.6 Calculated (fitted) viscosity of $[C_2py]Cl-[C_4py]Cl$ common-anion binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Cl$ at 438.15 K (green ★), 418.15 K (red ●), 408.15 K (pink ◆), 398.15 K (blue ▲), and 388.15 K (black ■); (b) temperature at mole fraction of $[C_4py]Cl$ of 0 (black ■), 0.20 (blue ▲), 0.50 (pink ◆), 0.80 (green ★), and 1.00 (red ●). 133

Figure 6.7 Calculated (fitted) viscosity of $[C_2py]Br-[C_4py]Cl$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Cl$ at 418.15 K (green ★), 398.15 K (red ●), 388.15 K (pink ◆), 378.15 K (blue ▲), and 368.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Cl$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.36 (blue ▲), 0.70 (green ★). The results for the best scenario (scenario 1) are shown here. 134

Figure 6.8 Calculated (predicted) viscosity of $[C_2py]Cl-[C_4py]Br$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Br$ at 423.15 K (green ★), 403.15 K (red ●), 393.15 K (pink ◆), 383.15 K (blue ▲), and 373.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.42 (blue ▲), 0.70 (green ★). The results for the best scenario (scenario 1) are shown here. 135

Figure 6.9 Comparison of the viscosity of a $[C_2py]Cl-[C_4py]Br$ mixture with 51 mol% of $[C_4py]Br$ (black ■) and that of a $[C_2py]Br-[C_4py]Cl$ mixture with 52 mol% $[C_4py]Cl$ (red ●) with the calculated viscosity at both compositions (solid line). 137

Figure 6.10 Predicted iso-viscosity curves for $[C_2py],[C_4py]//Cl, Br$ ternary reciprocal melts at (a) 373 K and (b) 413 K. 139

Figure 6.11 Temkin-based approach (equation (111)) for the prediction of the viscosity of $[C_2py]Br-[C_4py]Cl$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Cl$ at 418.15 K (green ★), 398.15 K (red ●), 388.15 K (pink ◆), 378.15 K (blue ▲), and 368.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Cl$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.36 (blue ▲), 0.70 (green ★). 142

Figure 6.12 Temkin-based approach (equation (111)) for the prediction of the viscosity of $[C_2py]Cl-[C_4py]Br$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Br$ at 423.15 K (green ★), 403.15 K (red ●), 393.15 K (pink ◆), 383.15 K (blue ▲), and 373.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.42 (blue ▲), 0.70 (green ★). 143

- Figure 7.1 (a) : Viscosités des liquides ioniques purs (● rouge : $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$; ■ noir: $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$; ▲ bleu : $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$); (b) : Graphes d'Arrhenius correspondants. Les données sont extraites de Vieira *et al.* [30]149
- Figure 7.2 (a) Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ obtenues par Seddon *et al.*[308] (■ noir); Hiraga *et al.* [309] (▲ bleu); Fendt *et al.* [310] (◆ rose); Vieira *et al.* [30] (● rouge); (b) Graphe d'Arrhénius correspondant.....150
- Figure 7.3 (a) Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ obtenues par Seddon *et al.*[308]; (■ noir); Seddon *et al.* [126](▲ bleu); Mokhtarani *et al.* [311](◆ rose); Vieira *et al.* [30] (● rouge); (b) Graphe d'Arrhénius correspondant.....151
- Figure 7.4 Graphe d'Arrhenius pour le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ (■ noir : données expérimentales extraites de Safarov *et al.* [312]; la droite représente l'extrapolation de l'équation d'Arrhénius à basse température)152
- Figure 7.5 Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ obtenues par Vieira *et al.* [30] (● rouge)152
- Figure 7.6 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ en fonction de (a) : la fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ à 363.15 K (★ verte), 343.15 K (● rouge), 323.15 K (◆ rose), 313.15 K (▲ bleu), 303.15 K (■ noir); (b) la température pour une fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ égale à 0 (■ noir), 0.2 (▲ bleu), 0.5 (◆ rose), 0.8 (● rouge), 1 (★ verte). Les symboles vides représentent des données obtenues pour des échantillons biphasiques d'après le modèle thermodynamique et qui n'ont pas été prises en compte pour dériver les paramètres du modèle de viscosité.153
- Figure 7.7 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ en fonction de (a) : la fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ à : 363.15 K (★ verte), 353.15 K (● rouge), 343.15 K (◆ rose), 333.15 K (▲ bleu), 328.15 K (■ noir); (b) la température pour une fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ égale à 0 (■ noir), 0.4 (▲ bleu), 0.6 (◆ rose), 0.8 (● rouge), 1 (★ verte). Les symboles vides représentent des données obtenues pour des échantillons biphasiques d'après le modèle thermodynamique et qui n'ont pas été prises en compte pour dériver les paramètres du modèle de viscosité.154

- Figure 7.8 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ en fonction de (a) : la fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ à : 363.15 K (★ verte), 333.15 K (● rouge), 323.15 K (◆ rose), 313.15 K (▲ bleu), 303.15 K (■ noir); (b) la température pour une fraction molaire de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ égale à 0 (■ noir), 0.3 (▲ bleu), 0.6 (◆ rose), 0.9 (● rouge), 1 (★ verte).....154
- Figure 7.9 Déviations absolues entre les viscosités expérimentales et calculées par : (a) le modèle de viscosité proposé et (b) l'équation de Grunberg-Nissan155
- Figure 7.10 Courbes d'iso-viscosité calculées (prédites) pour le système ternaire $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ avec le modèle de viscosité proposé à 318 K (a) et à 363 K (b)157

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2-CNpyr : 2-(cyano)pyrrolide

3-triz: 1,2,3-triazolide

4-NO₂pyra : 4-nitropyrazolide

4-triz : 1,2,4-triazolide

AAD : *Average Absolute Deviation* (« déviation absolue moyenne »)

AAN: *Artificial Neural Network* (« réseau de neurones artificiels »)

AARD : *Average Absolute Relative Deviation* (« déviation absolue moyenne relative »)

Ala : alaninate

BASF: *Badische Anilin und Soda Fabrik* (« fabrique d'aniline et de soude de Bade »)

BASIL: *Biphasic Acid-Scavenging utilizing Ionic Liquids* (« Neutralisation biphasique de l'acide par les liquides ioniques »)

BETI: bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide

BOB: bis(oxalato)borate

Bzmim : 1-benzyl-3-methylimidazolium

CALPHAD: *CAL*culat*ion of PHA*se *Diagrams* (« calcul des diagrammes de phase »)

CEF: *Compound Energy Formalism*

C_nmim: 1-alkyl-3-methylimidazolium

C_nmpyr: 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium

C_npy: 1-alkylpyridinium

COSMO-RS: *CO*nductor-like *Sc*reening *MO*del for *Re*al *Sol*vents

CPA: *Cubic Plus Association*

CRCT: Centre de Recherche en Calcul Thermochimique

CRR: *Cooperative Rearranging Region* (« région de réarrangement coopératif »)

DCA: dicyanamide

DEHP: bis(2-ethylhexyl)phosphate

DES: *Deep-Eutectic Solvents* (« solvants eutectiques profonds »)

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (« calorimétrie différentielle à balayage »)

eFAP: tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate

EML: *Extreme Machine Learning* (« apprentissage machine extrême »)

ePC-SAFT: *Electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*

Et: ethyl

FNN: *First Nearest Neighbour* (« premiers plus proches voisins »)

FSI: bis(fluorosulfonyl)amide

FT: *Friction Theory* (« théorie de la friction »)

FVT: *Free Volume Theory* (« théorie du volume libre »)

GC: *Group Contribution* (« contribution de groupe »)

GFA: *Genetic Function Approximation* (« approximation de la fonction génétique »)

GmbH: *Gesellschaft mit beschränkter Haftung* (« société à responsabilité limitée »)

Gly : glycinate

HT-ss: *High-Temperature solid solution* (« solution solide à haute température »)

IL: *Ionic Liquid* (« liquide ionique »)

ILTEC: *Ionic Liquid cooling TEChnology*

IM₁₄: (trifluoromethanesulfonyl)(nonafluorobutanesulfonyl)imide

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (« Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée »)

Lac: lactate

LT-ss: *Low-Temperature solid solution* (« solution solide à basse température »)

MCT: *Mode Coupled Theory* (« théorie des modes couplés »)

Me: methyl

MIGRATION: **MI**smatch **G**enerated **R**elaxation for the **A**ccommodation and **T**ransport of **ION**s

MITACS: **M**athematics of **I**nformation **T**echnology **A**nd **C**omplex **S**ystems

MLR: **M**ulti-**L**inear **R**egression (« régression multi-linéaire »)

MPE: **M**ean **P**rediction **E**rror (« erreur moyenne de prédiction »)

MQMQA: **M**odified **Q**uasichemical **M**odel in the **Q**uadruplet **A**pproximation (« modèle quasi-chimique modifié dans l'approximation des quadruplets »)

MTSM: **M**odified **T**wo-**S**uffix **M**argules

MYEGA: **M**auro-**Y**uanzheng-**E**llison-**G**upta-**A**llan

MYS: **M**odified **Y**arranton-**S**atyro

NMR: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance

NRTL: **N**on-**R**andom **T**wo **L**iquids

NTf₂: bis(trifluoromethyl)sulfonylimide

N_{xxxx}: tetraalkylammonium

OAc: acetate

P_{222(C1-O-C2-O-C1)}: triethyl((2-methoxyethoxy)methyl)phosphonium

PATH: **P**rocess and **p**roduct **A**ppplied **T**hermodynamics

PC-SAFT: **P**erturbed-**C**hain **S**tatistical **A**ssociating **F**luid **T**heory

PHS: **P**erturbed **H**ard **S**phere (« sphère dure perturbée »)

PHTS: **P**erturbed **T**rimer **H**ard **S**phere (« trimère de sphère dure perturbée »)

PLS: **P**artial **L**east-**S**quare (« moindres carrés partiels »)

ppm: **p**arts **p**er **m**illion (« parties par million »)

Pro : proline

P_{xxxx}: tetraalkylphosphonium

QSAR: *Quantitative Structure-Activity Relationship* (« relation quantitative structure à activité »)

QSPR: *Quantitative Structure-Property Relationship* (« relation quantitative structure à propriété »)

QUILL: *Queen's University Ionic Liquid Laboratories*

RHS: *Rough Hard Sphere* (« sphère dure rugueuse »)

RMN: **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire

RMSE: *Root Mean Square Error* (« racine carrée de l'erreur quadratique moyenne »)

RTIL: *Room-Temperature Ionic Liquid*

SAFT: *Statistical Associating Fluid Theory*

Ser: serinate

SHS: *Smooth Hard Sphere* (« sphère dure lisse »)

SNN: *Second Nearest Neighbour* (« deuxièmes plus proches voisins »)

SRO: *Short-Range Order* (« ordonnancement à courte distance »)

SVM: *Support Vector Machine* (« machine à vecteurs de support »)

S_{xxx} : trialkylsulfonium

Tau : taurinate

TCM : tricyanomethane

TFA: Trifluoroacetate

TFES: 1,1,2,2-tetrafluoroethanesulfonate

TfO: Triflate

TMPP: bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate

TSIL: *Task-Specific Ionic Liquid* (« liquides ioniques spécifiques à une tâche »)

UNIFAC: *UNI*versal *F*unctional *A*ctivity *C*oefficient (« coefficient d'activité fonctionnel universel »)

USP: *United States Pharmacopeia* (« pharmacopée américaine »)

VFT: **V**ogel-**F**ulcher-**T**ammann

WHIM: *W*eight *H*olistic *I*nvariant *M*olecular (« descripteurs moléculaires à invariant holistique pondéré »)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Matériel supplémentaire de l'article 1	192
Annexe B Matériel supplémentaire de l'article 2.....	201

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'appellation « liquide ionique » a longtemps été utilisée pour désigner toute phase liquide composée exclusivement d'ions. Aujourd'hui, elle est communément employée pour désigner spécifiquement les sels organiques qui sont liquides à une température inférieure à 100°C afin de les distinguer des sels fondus inorganiques. Il est important de noter cependant que cette limite est arbitraire et n'a pas de sens physique particulier. Cette particularité des liquides ioniques est due à la nature et à la structure d'un des ions (le plus souvent, il s'agit du cation) et a deux origines : enthalpique et entropique. Les cations les plus courants (Figure 1.1(a)) sont organiques et plus volumineux que les ions métalliques; ce qui augmente la distance entre les ions à leur position d'équilibre et diminue ainsi la force des interactions électrostatiques. Pour les ions aromatiques, la délocalisation de la charge joue aussi un rôle dans la diminution de l'énergie réticulaire. La présence de substituants alkyls de longueur variable permet d'abaisser la symétrie de l'ion; ce qui gêne la cristallisation tout en augmentant le nombre de conformères dans la phase liquide, augmentant ainsi l'entropie de fusion.

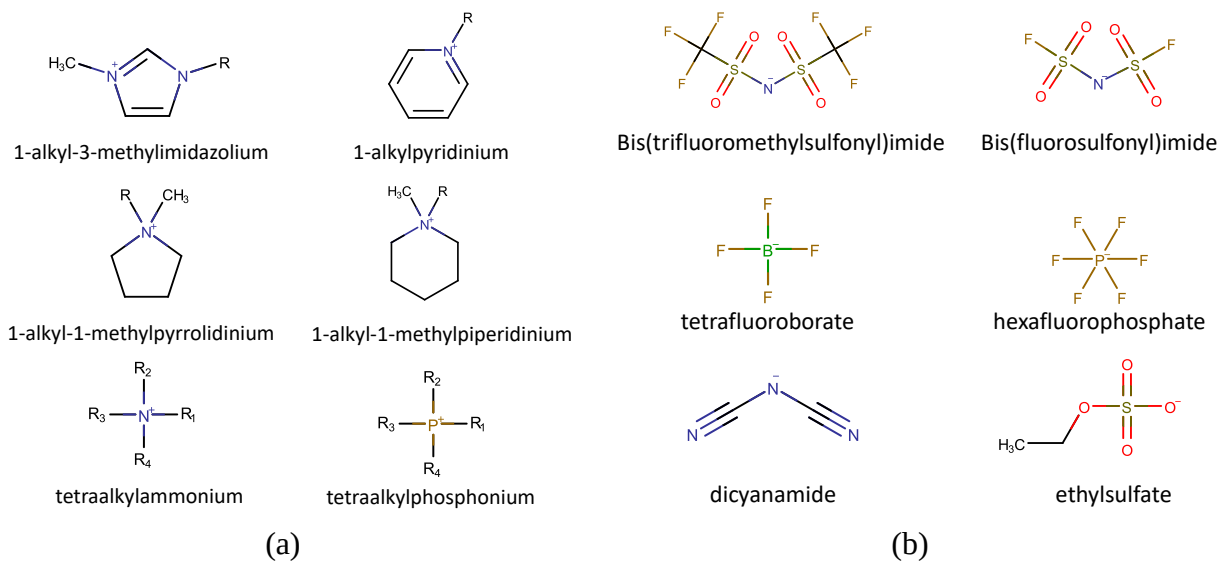


Figure 1.1 Cations (a) et anions (b) couramment utilisés dans les liquides ioniques

Au-delà d'une certaine longueur de chaîne alkyle C_n ($n > 10$), les interactions de van der Waals sont renforcées par une augmentation de la surface de contact et ces dernières deviennent la contribution dominante à l'énergie de cohésion. Les interactions dans les liquides ioniques comprennent aussi :

les liaisons hydrogène, les liaisons π - π qui sont observées entre les noyaux aromatiques des cations, et π -anion qui ont lieu entre un noyau aromatique déficient en électron et l'anion nucléophile. La force et la contribution relative de ces interactions dépendent du liquide ionique et d'autres facteurs, comme la température. La présence de différentes interactions compétitives conduit à la séparation en nano-domaines apolaires formés de l'agrégation des chaînes alkyles C_n ($n > 4$), et polaires comprenant les parties chargées du cation et de l'anion. Lorsque $n > 10$, on observe la formation de cristaux liquides. Cette particularité donne un caractère amphiphile aux liquides ioniques pouvant être ajusté pour dissoudre aussi bien les ions métalliques que les longues chaînes polymériques [1]. La nature complexe des interactions supramoléculaires et leur influence sur les phénomènes d'auto-organisation sur plusieurs échelles ont été mises en évidence par différentes techniques de caractérisation structurale et de simulations atomistiques [2].

Les liquides ioniques, en raison des fortes interactions coulombiennes, présentent pour la plupart une faible tension de vapeur (de l'ordre de 10^{-5} Pa à température ambiante). Cette propriété et la possibilité de dissoudre une myriade de composés, en allant de la biomasse aux minerais, a suscité un fort engouement de la part des chercheurs, puis des industriels. La première application venant à l'esprit est le remplacement des solvants conventionnels volatils [3] dans les procédés chimiques dans le contexte du développement durable. Les liquides ioniques ont donc vite été associés au terme « solvants verts » [4], bien que cela soit sujet à débat en raison de l'impact énergétique et écologique de leur synthèse, ou de leur toxicité [5].

L'engouement pour les liquides ioniques a débuté dans les années 2000; à la suite d'une présentation animée en 1999 [6] par Kenneth Seddon, qui mentionna le concept de « *Designer solvent* » introduit par Michael Freemantle une année auparavant [7] : il est possible d'ajuster finement les propriétés des liquides ioniques par combinaison de leurs différents cations et anions. Pour ce faire plusieurs stratégies peuvent être envisagées; la plus intuitive étant de tester différentes combinaisons d'anions et de cations. Avec les ions connus alors, au moins 1 million de combinaisons cation-anion étaient envisageables. Depuis ce moment-là, le nombre de publications sur les liquides ioniques, portant sur l'étude de leurs propriétés ou une de leurs nouvelles applications potentielles, ne cesse d'augmenter.

Le développement de procédés utilisant les liquides ioniques à l'échelle industrielle croît également, certes de manière plus lente que ne l'envisageaient Plechkova et Seddon en 2008 [8]

qui rapportaient à l'époque 13 applications commercialisées. Le nombre d'applications commercialisées ou à l'échelle pilote est de 58 de nos jours alors que le nombre de brevets déposés est estimé à 17 000 en 2019 [9].

Le procédé BASIL™ (Biphasic Acid-Scavenging utilizing Ionic Liquids) de BASF pour la production des alkoxyphenylphosphines est un des premiers procédés commerciaux utilisant les liquides ioniques. Les alkoxyphenylphosphines sont des photo-initiateurs pour le séchage UV des résines utilisées dans les encres d'imprimerie, entre autres [10].

Le Procédé biphasique Difasol développé à l'Institut Français du Pétrole par l'équipe de Yves Chauvin est issu de l'amélioration du procédé Dimersol qui consiste en la dimérisation des alcènes en solution. Dans ce procédé, les solvants aromatiques typiquement utilisés sont remplacés par des liquides ioniques de type chloroaluminates [11, 12].

Evonik (anciennement Goldschmidt-Degussa) a breveté un procédé biphasique d'hydrosilylation des oléfines dont une des phases est un liquide ionique [13]. Cette compagnie a également amélioré le procédé d'hydroformylation des oléfines par addition de syngas en fixant un catalyseur à base de rhodium sur une surface poreuse à l'aide d'une membrane fine de liquide ionique (*Supported Ionic Liquid Phase*) [14].

La fabrication de fibres de viscose est un procédé d'importance dans l'industrie du textile mais utilise des produits chimiques agressifs comme l'acide sulfurique et émet du sulfure d'hydrogène. En 2016, les universités d'Aalto et d'Helsinki ont développé conjointement le procédé Ioncell-F pour la fabrication de fibres textiles à partir de pulpe et de fibres recyclées. Ce dernier emploie comme solvant l'acétate de 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-ène et est présenté comme une alternative plus verte et économiquement viable aux procédés Viscose et Lyocell, qui utilisent respectivement le disulfure de carbone et le N-oxide de N-methylmorpholine [15]. Une usine pilote de fabrication de fibres par le procédé Ioncell est prévue au cours de l'année 2020 [16].

Le procédé ILTEC (Mettop-Proionic) consiste en l'utilisation des liquides ioniques pour le refroidissement des alliages d'aluminium et des aciers par trempe. La faible tension de vapeur des liquides ioniques permet de supprimer l'effet Leidenfrost observé lors de l'utilisation de l'eau comme liquide de trempe : une couche de vapeur isolante se forme à la surface du métal et empêche le reste du liquide de bouillir. Cette couche peut être facilement perturbée lors du processus de trempe; ce qui peut créer des gradients de température et entraîner des déformations et des

contraintes résiduelles. La vitesse de refroidissement de l'alliage d'aluminium EN AW-6082 observée dans le $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ est plus élevée que dans l'huile de refroidissement ISOMAX 166; ce qui est désirable pour de meilleures propriétés mécaniques [17].

En raison de leur stabilité électrochimique (fenêtre électrochimique entre 3 et 6 V), de leur faible tension de vapeur et de leur inflammabilité réduite, les liquides ioniques sont utilisés en tant qu'électrolytes dans divers procédés comme le placage des métaux (Scionix), en particulier de l'aluminium par galvanoplastie (IoLiTec, C-Tech Innovation) et d'alliages d'aluminium avec une taille de grains de l'ordre de 10 nm XTalium™ (Xtalic), ainsi que dans les batteries lithium-ion (Nohms, Pionics) et les supercondensateurs (Panasonic, Zapgo).

Tous les exemples cités ci-dessus sont loin de former une liste exhaustive des domaines d'applications étudiés des liquides ioniques. Pour certains d'entre eux, les liquides ioniques n'ont pas dépassé le stade de prototype. Cela est moins lié à leur performance qu'à leur coût relativement élevé, ce qui ne leur permet pas d'offrir une alternative suffisamment compétitive. Le prix des liquides ioniques est en moyenne de 200 USD/kg et peut parfois atteindre 1000 USD/kg. L'augmentation de la demande peut contribuer à faire baisser les prix par économie d'échelle, mais cela n'est pas toujours possible : la synthèse de certains liquides ioniques requiert un nombre important d'étapes et une attention particulière portée à leur manipulation [18]. Ces composés continueront néanmoins à susciter l'intérêt des industriels et la curiosité des chercheurs; il est prévu que le marché des liquides ioniques passe de 25.7 à 55.9 millions de dollars US entre 2016 et 2025 [19]. Les efforts de recherche doivent se concentrer non plus sur la versatilité des utilisations possibles des liquides ioniques mais sur leur mise à l'échelle industrielle [20]. L'optimisation de procédés viables impliquant les liquides ioniques nécessite donc des outils de simulation couplés à des bases de données extensives et des modèles robustes de leurs propriétés thermodynamiques et physicochimiques.

Ce travail de maîtrise, effectué au Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT), est inclus dans un projet plus large ayant pour objectif le développement d'un modèle thermodynamique et de propriétés physicochimiques pour les mélanges de liquides ioniques. Ces modèles seront implémentés dans FactSage [21], un logiciel de calcul thermodynamique permettant de déterminer pour des conditions de température, pression et composition données la présence, la proportion et la composition des phases à l'équilibre par minimisation de l'énergie de

Gibbs. L'obtention des paramètres des modèles se fait par la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [22, 23] qui consiste à modéliser de manière séquentielle les systèmes à multicomposants (ternaires, quaternaires...) à partir des paramètres optimisés pour reproduire les données expérimentales disponibles obtenues pour les sous-systèmes d'ordre inférieur (binaires et composés purs) et à l'aide de diverses méthodes d'interpolation appropriées [24].

Ce projet a pour objectif de développer un modèle de viscosité pour les mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques et fait suite aux travaux de Meysam Mirarabrazi [25] portant sur la modélisation de leurs diagrammes de phase et de leur densité. Dans ce précédent projet, le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) [26], développé au CRCT, avait été choisi pour modéliser la phase liquide. Son formalisme permet de tenir compte de l'ordonnancement à courte distance et des interactions 1^{ers} (anion-cation) et 2^{èmes} voisins (anion-anion et cation-cation) simultanément et a été appliqué avec succès pour la modélisation de systèmes variés de sels fondus inorganiques. La plupart des systèmes étudiés par Mirarabrazi ont été repris dans ce travail.

La viscosité est l'une des propriétés les plus étudiées pour les liquides ioniques. Cette dernière étant généralement plus élevée (de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s) que celle des solvants conventionnels (de l'ordre de 0.1 à 100 mPa.s), elle est souvent un facteur limitant pour leur utilisation dans les applications dont la performance est liée au transport de masse et/ou de charge. Les coûts de pompage peuvent aussi être affectés. En pratique, cette limitation peut être contournée de diverses manières : par augmentation de la température, ajout de petites quantités de co-solvant organique ou formation de mélanges eutectiques de liquides ioniques. Cette dernière approche permet l'utilisation à basse température de sels purs dont la température de fusion est relativement élevée à basse température, et augmente ainsi le nombre de combinaisons cations-anions à explorer. Sachant que la viscosité peut augmenter drastiquement lorsque la température diminue, il faudrait, pour que cette stratégie soit profitable, s'assurer que le mélange eutectique à la température visée soit effectivement plus fluide que le composé pur que l'on tente de remplacer.

Le but de ce projet de recherche est donc de développer un modèle de viscosité pour ces mélanges afin de pouvoir calculer cette propriété sur toute la gamme de température et de composition. Au mieux de notre connaissance, aucun travail de modélisation de la viscosité des mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques en-dessous de la température de fusion des composés purs

correspondants n'a été fait. Le modèle de viscosité développé précédemment au CRCT pour les sels fondus inorganiques est basé sur la théorie d'Eyring qui décrit l'écoulement visqueux comme un processus activé thermiquement et dont l'énergie d'activation est liée à l'énergie de cohésion du liquide [27]. La dépendance en composition de la viscosité dans le modèle de Robelin et Chartrand y est introduite en reliant l'énergie d'activation à la structure du liquide et en l'exprimant comme une expansion polynomiale de degré 1 des fractions de quadruplets calculées par le modèle thermodynamique [28]. Des travaux préliminaires ont montré que ce modèle ne s'applique pas aux liquides ioniques en raison de la dépendance en température non-Arrhénienne de leur viscosité.

Le modèle de viscosité proposé dans ce travail est basé sur la théorie de Gibbs-Adam qui relie la viscosité à l'entropie configurationnelle. La dépendance de la température de cette dernière permettant de tenir compte du comportement non-Arrhénien a été proposée par Mauro *et al.* [29]. Certains paramètres de cette équation ont été exprimés en fonction des fractions de quadruplets dérivées du modèle thermodynamique afin d'introduire la dépendance compositionnelle de la viscosité. Les paramètres du modèle ont été obtenus pour l'ensemble des systèmes étudiés dans ce projet en suivant une méthodologie de type CALPHAD, définie plus haut. La capacité prédictive du modèle a ensuite été testée sur des données ternaires.

Des données originales de viscosité ont été obtenues via des collaborations avec des groupes de recherche à l'international. Ces groupes de recherche avaient déjà collaboré avec le CRCT pour l'obtention des données expérimentales de diagrammes de phases, essentielles au projet de maîtrise de Meysam Mirarabrazi.

1. Les mesures de viscosité et de diagrammes de phases par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour tous les sous-systèmes unaires et binaires ainsi que deux sections isoplèthes du système ternaire à anion commun $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ (où $[\text{C}_4\text{mpyrr}]$ = 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium; $[\text{C}_4\text{mpy}]$ = 1-butyl-3-méthylpyridinium; $[\text{C}_4\text{mpip}]$ = 1-butyl-1-méthyl-piperidinium) ont été faites dans le cadre d'un stage MITACS Globalink d'une durée de 12 semaines au sein du groupe de recherche PATH (Process and Product Applied Thermodynamics) appartenant à l'institut des matériaux de l'Université d'Aveiro CICECO (Portugal). Ce travail a été fait sous la supervision de Dr. Mónia A. R. Martins et Prof. João A. P. Coutinho. Les résultats expérimentaux et de modélisation des diagrammes de phase ainsi que l'application du

modèle de viscosité proposé ont fait l'objet d'un article soumis pour publication dans « Journal of Molecular Liquids ».

2. Dr. Olga Stolarska et Prof. Marcin Smiglak affiliés au Science and Technology Park de l'Université Adam Mickiewicz à Poznań (Pologne) ont fait principalement les mesures de viscosité pour les sous-systèmes binaires à ion commun et unaires et les deux sections diagonales du système ternaire réciproque $[C_2py]$, $[C_4py]$ // Br, Cl ($[C_npy]$ = 1-alkylpyridinium) qui peut aussi s'écrire $[C_2py]Br-[C_2py]Cl-[C_4py]Br-[C_4py]Cl$. Le travail expérimental et de modélisation de la viscosité pour ce système ont été soumis pour publication dans « Industrial and Engineering Chemistry Research ». Les collaborateurs polonais ont aussi contribué aux données obtenues dans le cadre de la collaboration avec le groupe PATH (mentionnée précédemment) en fournissant des données de viscosité qui n'avaient pu être obtenues en raison d'une limitation de leur appareillage.
3. Le groupe du QUILL (Queen's University Ionic Liquid Laboratories) à Belfast en Irlande du nord a mesuré la viscosité des trois sous-systèmes binaires du système ternaire à cation commun $[C_4mim]Cl-[C_4mim][NO_3]-[C_4mim][MeSO_3]$ (avec $[C_4mim]$ = 1-butyl-3-methylimidazolium et $Me=CH_3$). Les données ont été publiées par la suite par Vieira *et al.*[30]. Pour des raisons d'ordre expérimental, des données ternaires de viscosité n'avaient pas pu être effectuées.

Ce mémoire de maîtrise s'organise comme suit : une revue de la littérature, présentée au Chapitre 2, permet de constater que les mesures de viscosité pour les mélanges binaires de liquides ioniques sur une large gamme de température et de compositions sont rares [30, 31], la plupart étant seulement disponibles sur une gamme de température et/ou de composition limitées. Cette revue inclut aussi une liste non-exhaustive des applications des mélanges de liquides ioniques et recense les approches de modélisation de la viscosité appliquées à ces composés et à leurs mélanges. Les méthodes utilisées pour effectuer les mesures expérimentales de ce travail sont décrites au Chapitre 3. La description du modèle de viscosité et son application au système ternaire à anion commun $[C_4mpy][PF_6]-[C_4mpip][PF_6]-[C_4mpyr][PF_6]$ et au système ternaire réciproque $[C_2py]$, $[C_4py]$ // Br, Cl se trouvent dans l'article 1 (Chapitre 5) et l'article 2 (Chapitre 6), respectivement. L'application du modèle de viscosité au système ternaire à cation commun $[C_4mim]Cl-$

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ est présentée au Chapitre 7. Finalement, le Chapitre 8 discute les principaux résultats obtenus et les limites du modèle de viscosité proposé dans ce travail.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre comprend une revue de la littérature qui est scindée en trois parties distinctes. La première regroupe de façon non exhaustive quelques domaines d'applications des liquides ioniques. L'emphasis est faite sur les applications où l'utilisation de mélanges de différents liquides ioniques a permis leur amélioration. Cette partie permet donc de justifier l'intérêt porté à ces mélanges. La deuxième partie recense toutes les mesures de viscosité des mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques rapportées à ce jour. Le manque de données de viscosité mesurées en dessous du point de fusion des composants purs a été mis en évidence par cette étude. Finalement, la dernière partie est une revue des modèles de viscosité appliqués aux liquides ioniques et leurs mélanges, leur fondement théorique et leur performance.

2.1 Applications des liquides ioniques et leurs mélanges

2.1.1 Électrolytes

Historiquement, les premiers mélanges eutectiques de sels fondus ont été étudiés dans le but de développer des électrolytes liquides à basse température. Les premiers liquides ioniques ont été synthétisés en 1914 par Paul von Walden [32] dont le but était d'obtenir des sels à basse température de fusion afin d'en mesurer la conductivité en phase liquide. On cite également Hurley et Wier [33] qui ont travaillé sur les mélanges de bromure d'éthylpyridinium et de chlorure d'aluminium, Osteryoung et Hussey qui ont synthétisé le tout premier RTIL « *Room-Temperature Ionic Liquid* » à partir des chlorures de 1-butylpyridinium et d'aluminium [34, 35] et Wilkes et coll. en 1982 qui ont obtenu des sels de chloroaluminate de 1,3-dialkylimidazolium [36]. Bien que ces mélanges soient liquides à basse température, il ne s'agit pas strictement parlant de mélanges de liquides ioniques car les halogénures de 1-alkylpyridinium ont une température de fusion supérieure à 100°C [37]. Cela dit, les liquides ioniques dits de seconde génération présentent aussi des propriétés appropriées aux applications électrochimiques telles qu'une bonne conductivité, stabilité thermique ainsi qu'une large fenêtre électrochimique [1].

De nombreux mélanges eutectiques de liquides ioniques ont été proposés pour leur utilisation en tant qu'électrolytes de batteries, de supercondensateurs et dans les cellules solaires à pigment

photosensible (« *Dye-sensitized solar cells* ») appelées aussi cellules Grätzel [38-44]. En effet, outre l'augmentation du domaine d'existence de la phase liquide, le mélange obtenu peut présenter une conductivité supérieure à celle de ses constituants purs pris individuellement [38, 42], et/ou une meilleure stabilité thermique [43] .

2.1.2 Dissolution des polymères biosourcés

Un autre aspect intéressant des liquides ioniques a été découvert relativement tôt : leur capacité à solubiliser la cellulose [45]. Cette dernière, qui peut être récupérée à partir de la biomasse, a de nombreuses applications dans les domaines du textile, du papier et des pigments [46]. De nombreux chercheurs s'intéressent au développement des procédés de traitement de la cellulose (récupération, préparation de dérivés et matériaux composites) par les liquides ioniques, qui combine deux principes essentiels de la chimie verte : des solvants respectueux de l'environnement et l'utilisation de matière première bio-renouvelable [47].

Le groupe de Robin D. Rogers, qui a particulièrement travaillé sur le sujet, a synthétisé des mélanges de liquides ioniques pour le traitement de la biomasse [48] et inventé une méthode de solubilisation de divers polymères bio-sourcés tels que la chitine, la cellulose, la lignine, le chitosane, pour n'en citer que quelques-uns. Ce procédé utilise un mélange de liquides ioniques à base de carboxylates de dialkylimidazolium. Il est mentionné dans le brevet que la capacité de dissolution du mélange était supérieure à celle des liquides ioniques purs [49].

Long *et al.* [50] utilisent la versatilité des liquides ioniques pour développer une méthode efficace de dégradation de la cellulose. Ces derniers ont combiné deux liquides ioniques aux propriétés complémentaires pour assurer une conversion de la cellulose de 100 % : l'un d'entre eux -le chlorure de 1-butyl-3-methylimidazolium ([C₄mim]Cl)- permet la dissolution de la cellulose, tandis que l'autre – l'hydrogénosulfate de 1-(4-acide sulfonique)-butyl-3-methylimidazolium ([HSO₃C₄mim][HSO₄])-joue le rôle de catalyseur dans la dégradation du polymère en ses sous-produits organiques plus légers [50] .

Plus récemment, Stolarska *et al.* ont étudié la dissolution de la cellulose dans les systèmes binaires d'acétate et de chlorure de 1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim][OAc] + [C₂mim]Cl) et de chlorure de 1-ethyl-3-methylimidazolium et 1-butyl-3-methylimidazolium ([C₂mim]Cl + [C₄mim]Cl) [51]. La solubilité de la cellulose dans ces mélanges a été comparée à celle dans les

liquides ioniques purs correspondants. Il a été observé que la dissolution de la cellulose à température fixe était améliorée dans les mélanges alors que la régénération-caractérisée par le degré de polymérisation de la cellulose récupérée par l'ajout de H_2O - restait globalement inchangée.

2.1.3 Absorption du dioxyde de carbone

Une autre des applications largement étudiées des liquides ioniques est l'absorption du CO_2 ; un des principaux gaz à effet de serre, responsable du réchauffement climatique. Ce dernier est en effet facilement dissous dans bon nombre de liquides ioniques, contrairement au dioxygène et au diazote, ce qui donne lieu à une bonne sélectivité de ces absorbants [52]. De nombreux autres auteurs ont étudié la solubilité des gaz, dont le CO_2 , dans les mélanges binaires de liquides ioniques [53-57] en vue d'en améliorer la sélectivité [54], la solubilité [57], ou d'en ajuster les propriétés comme la viscosité [53], la toxicité ou le coût [56].

En 2008, Shiflett et Yokozeki ont mesuré la solubilité du dioxyde de carbone dans un mélange équimolaire d'acétate et de trifluoroacétate de 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[C_2mim][OAc]$ + $[C_2mim][TFA]$) [55]. Les acétates de 1,3-dialkylimidazolium sont de bons absorbants chimiques du CO_2 par un mécanisme de déprotonation du cation 1,3-dialkylimidazolium suivi de la formation du zwitterion 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylate [58]. Cependant, l'anion trifluoroacétate, dont le groupement fluoré est fortement électronégatif, a tendance à attirer le nuage électronique du groupement carboxylate COO^- , à en diminuer sa basicité, et donc à empêcher la réaction de formation du complexe [55]. Cette étude est un bon exemple de l'effet de la dissimilarité des anions sur les propriétés chimiques des mélanges de liquides ioniques.

Une étude de l'effet de la combinaison de différents anions acétate (OAc), lactate (Lac), thiocyanate (SCN), dicyanamide (DCA) avec le bis(trifluorosulfonyl)imide (NTf_2) sur la conception d'une membrane liquide (« *Supported Ionic Liquid Membrane* ») basée sur le cation 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[C_2mim]$), pour la séparation du CO_2 d'un mélange de gaz, renseigne sur la difficulté à concevoir un mélange pour une application bien précise, lorsque plusieurs propriétés sont impliquées. Souvent, lorsque la solubilité gazeuse dans la phase liquide est améliorée par le mélange, la sélectivité diffusive y est amoindrie. La viscosité est une propriété clé : une augmentation de cette dernière diminue la perméabilité et la diffusivité, et les mélanges les plus fluides présentent les meilleures performances en termes de séparation. La viscosité

relativement élevée des liquides ioniques reste néanmoins avantageuse car elle assure la stabilité de la membrane liquide [59].

Ivanova *et al.* [60] ont déterminé différentes propriétés d'un mélange eutectique de liquides ioniques : le bis(trifluorosulfonyl)imide de 1-pyridinium et le N,N,-diméthylpyrrolidinium, dont les températures de fusion sont respectivement de 45 °C et de 130 °C. Le mélange de liquides ioniques solides à température ambiante, permet d'explorer l'utilisation de cations symétriques et à chaîne alkyle plus courte en obtenant une phase liquide à plus basse température. Une des applications testées est l'absorption du CO₂. Les auteurs ont constaté pour ce mélange une température de décomposition relativement élevée (698 K pour la température de début de décomposition) et une meilleure conductivité ionique que le bis(trifluorosulfonyl)imide de 1-hexyl-3-méthylimidazolium qui a été utilisé comme base de comparaison, afin de montrer l'effet de la longueur de la chaîne alkyle et de la dissymétrie sur les propriétés physicochimiques. Bien que l'augmentation de la longueur chaîne alkyle gêne la cristallisation et diminue la température de fusion, la gêne stérique limite la mobilité du cation et a tendance à diminuer la conductivité ionique et augmenter la viscosité. La densité plus élevée du mélange eutectique limite une augmentation substantielle de la solubilité du CO₂ dans le mélange eutectique. Néanmoins, cette dernière est comparable à celle obtenue pour le [C₆mim][Ntf₂] et suggère que l'ionicté accrue du mélange compense l'effet d'une densité plus élevée.

2.1.4 Extraction des métaux

En raison de leur tension de vapeur négligeable, les liquides ioniques sont prometteurs pour remplacer les composés organiques dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des métaux. La performance et la sélectivité des agents extracteurs est améliorée lorsqu'ils sont en présence de liquide ioniques hydrophobes [61].

Un exemple largement étudié est Aliquat® 336, développé par Henkel Corp, qui consiste en un mélange de chlorures d'ammonium quaternaires à longue chaîne alkyle (C₈ et C₁₀) et est utilisé entre autres comme extracteur par échange d'ion dans l'industrie minière [62].

Un autre aspect intéressant des liquides ioniques est l'immense variété des cations et anions permettant de concevoir des liquides ioniques spécifiques à des tâches bien ciblées: les « *Task Specific Ionic Liquids* » (TSIL) [63] . La nature organique du cation permet de greffer des

groupements fonctionnels sur la chaîne alkyle, tels que les groupements thiols, urée, thio-urée, et phosphoryle, classiquement utilisés comme agent extracteur, afin d'obtenir des liquides ioniques qui agiraient en tant que solvant et agent extracteur, simultanément. Cette option résoudrait le problème de solubilité de ce dernier dans la phase organique. Cependant, la viscosité accrue des TSIL amoindrit les propriétés de transport. Une solution proposée est de les mélanger avec un liquide ionique plus classique et moins visqueux [62, 64, 65].

Le groupe de Faïçal Larachi de l'Université Laval a testé un système d'extraction liquide-liquide fait à partir de deux liquides ioniques immiscibles : le bis(2-ethylhexyl)-phosphate de tetrabutylammonium ($[N_{444}][DEHP]$) pour ses propriétés de complexation des ions métalliques, dispersé sous forme de gouttelettes dans une phase dite continue qui est du thiocyanate de 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[C_2mim][SCN]$) , du nitrate d'ethylammonium ($[EtNH_3][NO_3]$) ou du tétrafluoroborate de 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium. ($[C_4C_1mim][BF_4]$). Le remplacement d'un hydrocarbure comme le kérosène par un liquide ionique peu visqueux dans la phase continue améliore la sélectivité : le taux de récupération des terres rares par rapport aux minerais de gangue passe de 40 à 65 % [66].

2.2 Mesure de la viscosité des mélanges binaires et ternaires des liquides ioniques

Il y a relativement peu d'études systématiques de la viscosité des mélanges de liquides ioniques. Le Tableau 2.1 recense les mesures de viscosité pour des mélanges de liquides ioniques rapportées dans la littérature à ce jour. Pour la majorité des systèmes étudiés, les mesures sont faites en chauffant à partir de la température ambiante ($\approx 20^\circ C$), d'intérêt pour les applications, et qui est bien souvent au-dessus de la température de fusion la plus élevée des deux composés purs. Lorsque ce n'est pas le cas, la seule façon de contourner cette limite inférieure est de faire au préalable la détermination du diagramme de phases. Cette tâche est délicate en raison des phénomènes de surfusion très fréquents, et elle n'est faite que par quelques auteurs [30, 31, 51, 67-70].

Dans la plupart des cas, lorsque les températures étudiées sont en deçà de la température de fusion d'au moins un composé pur, la gamme de composition est limitée [51, 67, 71, 72]. À notre connaissance seuls les travaux de Vieira *et al.* [30] et Yambou *et al.* [31] couvrent une large gamme de température et de composition.

Fillion et Brennecke [73] ont effectué sur toute la gamme de composition des mesures de viscosité entre 5°C et 50°C pour des liquides ioniques dont la température de fusion est inférieure à 5 °C ou non observée expérimentalement [74].

Au mieux de notre connaissance, les seules mesures de viscosité rapportées pour un système ternaire de liquides ioniques ont été faites par Castiglione *et al.* [75] pour la composition équimolaire 1 :1 :1 du système à cation commun [C₄mpyrr][BETI]-[C₄mpyrr][Ntf₂]-[C₄mpyrr][IM₁₄] . Ces auteurs ont par ailleurs mesuré la viscosité des trois sous-systèmes binaires associés à leur composition équimolaire et sur la même gamme de température.

Tableau 2.1 Revue de littérature des mesures de viscosité pour des mélanges binaires de liquides ioniques

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X ₁	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Cation Commun	[C ₄ mim]Cl (342)	[C ₄ mim][NO ₃] (301)	298.15-363.15	0-1	0.016-0.721	[30]
	[C ₄ mim]Cl (342)	[C ₄ mim][MeSO ₃] (348)	323.15-363.15	0-1	0.022-0.490	
	[C ₄ mim][NO ₃] (308)	[C ₄ mim][MeSO ₃] (348)	303.15-363.15	0-1	0.016-0.180	
	[C ₂ mim][NTf ₂](267)	[C ₂ mim][BF ₄](287)	258.15-333.15	0-1	0.012-0.332	[31]
	[C ₂ mim][NTf ₂](267)	[C ₂ mim][FSI](259)	248.15-333.15	0-1	0.008-0.310	
	[C ₂ mim][FSI](259)	[C ₂ mim][BF ₄](287)	248.15-333.15	0-1	0.008-0.438	
	[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂] ²	[P ₆₆₆₁₄][3-Triz] ²	278.15-323.15	0-1	0.090-1.970	[73]
	[C ₄ py][BF ₄] (279)	[C ₄ py][NTf ₂] (299)	303.15-353.15	0-1	0.010-0.124	[78]
	[C ₂ mim][EtSO ₄] (236)	[C ₂ mim][CH ₃ COO] ²	298.15-358.15	0-1	0.012-0.138	[56]

¹ La température de fusion d'un liquide ionique a été estimée en prenant la moyenne des données disponibles pour chaque composé dans la base de données ILThermo [76, 77]

² Aucune température de fusion n'a été rapportée pour ce composé

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X ₁	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Cation commun	[C ₂ mim][DCA] (268)	[C ₂ mim][SCN] ²	298.15-353.15	0-1	0.005-0.023	[79]
	[C ₂ mim][EtSO ₄] (236)	[C ₂ mim][SCN] ²	298.15-353.15	0-1	0.006-0.100	
	[C ₄ mim][BF ₄] ²	[C ₄ mim][CH ₃ SO ₄] (270)	298.15-308.15	0-1	0.070-0.200	[80]
	[C ₄ mim][PF ₆] (283)	[C ₄ mim][BF ₄] ²	298.15-308.15	0-1	0.065-0.3	[80]
	[C ₄ mim][PF ₆] (283)	[C ₄ mim][TfO] (286)	293.15-328.15	0-1	0.03-0.34	[81]
	[C ₄ C ₁ mim][BF ₄] (307)	[C ₄ C ₁ mim]N ₃ ²	313.15-373.15	0-1	0.015-0.36	[82]
	[C ₂ mim][BF ₄] (287)	[C ₂ mim][DCA] (267.7)	298.1	0-1	0.0174-0.0368	[83]
	[C ₄ mpyrr][NTf ₂] (265)	[C ₄ mpyrr][BETI] (280)	293.15-370.15	0.5	0.0898-0.199	[75]
	[C ₄ mpyrr][NTf ₂] (265)	[C ₄ mpyrr][IM ₁₄] ²	293.15-370.15	0.5	0.0603-0.290	
	[C ₄ mpyrr][NTf ₂] (265)	[C ₄ mpyrr][IM ₁₄] ²	263.15-353.15	0-1	0.389-9.58	[70]
	[C ₄ mpyrr][BETI] (280)	[C ₄ mpyrr][IM ₁₄] ²	293.15-370.15	0.5	0.199-0.290	[75]
	[C ₃ mpyrr][DCA] (256.1)	[C ₃ mpyrr]NTf ₂ (282.1)	293.15-353.15	0-1	0.00795-0.0631	[68]
	[C ₆ mim]Cl ²	[C ₆ mim][BF ₄] ²	303.15-333.15	0-1	0.049-1.892	[84]

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X ₁	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Cation commun	[C ₈ mim]Cl (285.41)	[C ₈ mim][BF ₄] ²	303.15-333.15	0-1	0.061-2.399	[84]
	[C ₆ mim]Cl ²	[C ₆ mim][PF ₆] ²	303.15-333.15	0-1	0.102-1.853	
	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	[C ₄ mim][SCN] ²	283.15-363.15	0-1	0.008-0.1395	[85]
	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	[C ₄ mim][TCM]	283.15-363.15	0-1	0.005-0.1068	[85]
	[C ₄ mim][BF ₄] ²	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	283.15-363.15	0-1	0.008-0.265	
	[C ₄ mim]PF ₆ (283)	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	283.15-363.15	0-1	0.008-0.794	
	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	[C ₄ mim][CH ₃ COO] ²	283.15-363.15	0-1	0.008-1.0134	
	[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃] (288)	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	283.15-363.15	0-1	0.008-0.226	
	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	[C ₄ mim][Me ₂ PO ₄] ²	283.15-363.15	0-1	0.008-2.316	
	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	[C ₄ mim][DCA] (267)	283.15-363.15	0-1	0.006-0.1068	
	[C ₂ mim][TCM] (264)	[C ₂ mim][Pro] ²	293.15-353.15	0-1	0.004-1.928	[86]
	[C ₂ mim][TCM] (264)	[C ₂ mim][Gly] ²	293.15-353.15	0-1	0.004-0.24	
	[C ₂ mim][TCM] (264)	[C ₂ mim][Ser] ²	293.15-353.15	0-1	0.004-3.797	

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X_1	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Cation commun	[C ₂ mim][TCM] (264)	[C ₂ mim][Ala] ²	293.15-353.15	0-1	0.004-0.382	[86]
	[C ₂ mim][TCM] (264)	[C ₂ mim][Tau] ²	293.15-353.15	0-1	0.004-0.761	
	[C ₄ mim][PF ₆] (283)	[C ₄ mim][NTf ₂] (270)	313.15	0-1	0.003-0.1207	[87]
	[C ₂ mim][Al ₂ Cl ₇] ²	[C ₂ mim][AlCl ₄] ²	293-353	0-1	0.005-0.021	[88]
	[C ₃ mpip][NTf ₂] (285)	[C ₃ mpip][FSI] ²	283.15-353.15	0-1	0.0124-0.397	[89]
	[C ₄ py][NTf ₂] ²	[C ₄ py][BF ₄] (276)	283.15-353.15	0-1	0.009-0.460	
	[C ₄ mpyrr][NTf ₂] (265)	[C ₄ mpyrr][BOB] (328)	283.15-353.15	0-1	0.0162-1.732	
	[C ₂ mim][PF ₆] (335)	[C ₂ mim][NO ₃] (316)	298-348.15	0.4	0.011-0.083	[67]
	[C ₂ mim][PF ₆] (335)	[C ₂ mim]Cl (361)	318.15-348.15	0.624	0.021-0.121	
	[C ₂ mim]Cl (361)	[C ₂ mim][CH ₃ COO] ²	288.15-348.15	0.3	0.0195-0.449	[51]
Anion commun	[C ₂ mim][BF ₄] (287)	[C ₆ mim][BF ₄] ²	298.15-308.15	0-1	0.0255-0.211	[80]
	[C ₂ mim][BF ₄] (287)	[C ₆ mim][BF ₄] ²	293.15-343.15	0-1	0.012-0.28	[90]
	[C ₄ mim][BF ₄] ^a	[C ₆ mim][BF ₄] ²	298.15-308.15	0-1	0.0654-0.209	[80]

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X_1	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Anion commun	[C ₆ mim][BF ₄] ^a	[C ₃ mim][BF ₄] (256.1)	293.15-343.15	0-1	0.0148-0.28	[90]
	[C ₂ mim][BF ₄] (287)	[C ₃ mim][BF ₄] (256.1)	293.15-343.15	0-1	0.0105-0.095	
	[C ₄ py][BF ₄] (276)	[eOHmim][BF ₄] ²	293.15-343.15	0-1	0.019-0.229	[91]
	[C ₄ mim][BF ₄] ²	[eOHmim][BF ₄] ²	293.15-343.15	0-1	0.019-0.154	[91]
	[C ₄ mim][BF ₄] ²	[C ₄ py][BF ₄] (276)	293.15-343.15	0-1	0.019-0.229	
	[C ₄ mpyrr][NTf ₂] (256)	[C ₃ mpyrr][NTf ₂] (282)	293.15-353.15	0-1	0.012-0.092	[68]
	[C ₆ mpyrr][NTf ₂] (274)	[C ₃ mpyrr][NTf ₂] (282)	293.15-353.15	0-1	0.012-0.116	
	[C ₂ mim][NTf ₂] (274.1)	[C ₃ mpyrr][NTf ₂] (282)	293.15-353.15	0-1	0.008-0.063	
	[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂] ²	[C ₃ mpyrr][NTf ₂] (282)	293.15-353.15	0-1	0.012-0.368	
	[N ₀₀₀₂][NO ₃] (283)	[N ₀₀₀₃][NO ₃] (278)	288.15-353.15	0-1	0.0092-0.117	[71]
	[N ₀₀₀₂][NO ₃] (283)	[N ₀₀₀₄][NO ₃] (456)	293.15-353.15	0-1	0.0092-0.104	
	[N ₀₀₀₄][NO ₃] (456)	[N ₀₀₀₃][NO ₃] (278)	293.15-353.15	0-1	0.015-0.100	
	[N ₀₀₀₂][NO ₃] (283)	[N ₀₀₂₂][NO ₃] (369.15)	293.15-353.15	0.645-1	0.0092-0.050	

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X_1	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Anion commun	[N ₀₀₀₂][NO ₃] (283)	[N ₀₂₂₂][NO ₃] (393)	293.15-353.15	0.452-1	0.009-0.108	[71]
	[N ₀₀₀₂][NO ₃] (283)	[N ₂₂₂₂][NO ₃] (513)	293.15-353.15	0.65-1	0.009-0.211	
	[C ₆ C ₁ mim][NTf ₂] ²	[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.006-1.130	[73]
	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.060-1.110	[73]
	[C ₂ mim][NTf ₂] (274)	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.050-0.181	
	[N ₁₁₁₃][NTf ₂] (292.1)	[C ₃ mpyrr][NTf ₂] (282)	283.15-353.15	0-1	0.012-0.179	[89]
	[N ₁₁₁₃][NTf ₂] (292.1)	[C ₃ mpip][NTf ₂] (285)	283.15-353.15	0-1	0.013-0.397	
	[C ₃ mpip][FSI] ^a	[C ₃ mpyrr][FSI] (264)	283.15-353.15	0-1	0.013-0.174	
	[N ₂₂₂₅][NTf ₂] ²	[P ₂₂₂₅][NTf ₂] ²	283.15-353.15	0-1	0.013-0.479	
	[C ₂ mim]Cl (361)	[C ₄ mim]Cl (338)	328.15-348.15	0.487	0.101-0.351	[67]

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X_1	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Ternaire réciproque	[C ₄ mpyr][NTf ₂] (267)	[C ₃ mpyr][FSI] (264)	293.15-373.15	0-1	0.013-0.098	[38]
	[C ₄ py][BF ₄] (276)	[C ₄ mpy][NTf ₂] (291)	293.15-353.15	0-1	0.010-0.227	[92]
	[C ₂ mim][EtSO ₄] (236)	[C ₄ mpy][NTf ₂] (291)	293.15-353.15	0.05-0.95	0.010-0.151	[72]
	[C ₄ mpy][NTf ₂] (291)	[C ₂ mim][TFES] (317.6)	293.15-353.15	0.05-0.95	0.010-0.116	[72]
	[C ₄ mim][EtSO ₄] (236)	[C ₂ mim][NTf ₂] ²	298.15-358.15	0-1	0.012-0.138	[56]
	[C ₄ mim][CH ₃ COO] ²	[P ₆₆₆₁₄][TMPP] ²	298.15-343.15	0.49,0.79	0.010-0.160	[93]
	[P ₆₆₆₁₄][CH ₃ COO] ²	[C ₆ mim][NTf ₂]	278.15-323.15	0-1	0.053-2.721	[73]
	[P ₆₆₆₁₄][3-triz] ²	[C ₄ mim][NTf ₂]	278.15-323.15	0-1	0.049-2.422	
	[P ₆₆₆₁₄][3-triz] ²	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.051-2.499	
	[P ₆₆₆₁₄][4-triz] ²	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.053-5.162	

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X ₁	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Ternaire réciproque	[P ₆₆₆₁₄][2-CNpyr] ²	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.052-1.844	[73]
	[P ₆₆₆₁₄][4-NO ₂ pyra] ²	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.052-3.558	
	[P ₆₆₆₁₄][Tetrazolide] ²	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.057-2.741	
	[P ₆₆₆₁₄][2-CNpyr] ²	[C ₆ C ₁ mim][NTf ₂]	278.15-323.15	0-1	0.063-1.930	
	[P ₂₂₂₈][4-NO ₂ pyra] (278)	[C ₆ C ₁ mim][NTf ₂]	278.15-323.15	0-1	0.053-1.386	
	[P ₂₂₂₈][4-NO ₂ pyra] (278)	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.052-1.337	
	[P _{222(C1-O-C2-O-C1)}][3-triz] (302)	[C ₆ mim][NTf ₂] (271)	278.15-323.15	0-1	0.055-0.260	
	[C ₆ mim][2-CNpyr] ²	[P ₆₆₆₁₄] [NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.055-1.540	
	[P ₂₂₂₁₀][4-NO ₂ pyra](284)	[P _{222(C1-O-C2-O-C1)}][NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.049-1.616	
	[P ₂₂₂₇][4-NO ₂ pyra] (289)	[P _{222(C1-O-C2-O-C1)}][NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.050-1.003	
	[C ₆ mim][4-NO ₂ pyra] (306)	[P ₆₆₆₁₄] [NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.079-3.314	
	[C ₆ mim][Tetrazolide] ²	[P ₂₂₂₈][NTf ₂] ²	278.15-323.15	0-1	0.052-2.178	

Type de système	Composé 1 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Composé 2 ($T_{\text{fusion}}\text{-K}$) ¹	Température (K)	X_1	Viscosité (Pa.s)	Réf.
Ternaire réciproque	$[\text{C}_6\text{mim}][4\text{-NO}_2\text{pyra}]^2$	$[\text{P}_{2228}][\text{NTf}_2]^2$	278.15-323.15	0-1	0.051-3.314	[73]
	$[\text{C}_6\text{C}_1\text{mim}][4\text{-NO}_2\text{pyra}]^2$	$[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]^2$	278.15-323.15	0-1	0.092-14.62	
	$[\text{C}_6\text{C}_1\text{mim}][4\text{-NO}_2\text{pyra}]^2$	$[\text{P}_{2228}][\text{NTf}_2]^2$	278.15-323.15	0-1	0.057-14.62	

2.3 Modélisation de la viscosité des liquides ioniques purs et de leurs mélanges binaires

2.3.1 Corrélations empiriques

2.3.1.1 Dépendance en température de la viscosité

Il est communément admis que la viscosité des liquides dépend largement de la température et est généralement bien décrite à l'aide d'une équation empirique de type Arrhenius :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1)$$

où A et B sont des paramètres ajustables qui représenteraient la viscosité limite à température infinie et l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux, respectivement. On remarque que l'équation $\ln(\eta) = f(1/T)$ est une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$ ce qui facilite la détermination par régression linéaire des paramètres de l'équation (1).

Cette équation s'applique bien aux liquides dits « forts » au sens d'Angell [94]; c'est-à-dire que la variation du logarithme de la viscosité avec l'inverse de la température est constante, même près de la température de transition vitreuse. En somme :

$$\frac{\partial \ln \eta}{\partial \left(\frac{T_g}{T}\right)} = \frac{B}{T_g} = \text{constante} \quad (2)$$

Un bon nombre de liquides ioniques sont au contraire « fragiles » et leur viscosité augmente encore plus rapidement lorsque la température décroît. Ce comportement peut être facilement mis en évidence par l'utilisation des graphes d'Arrhenius $\ln \eta - f(1/T)$ ou d'Angell (voir Figure 2.1). On parle souvent de comportement super-Arrhenien.

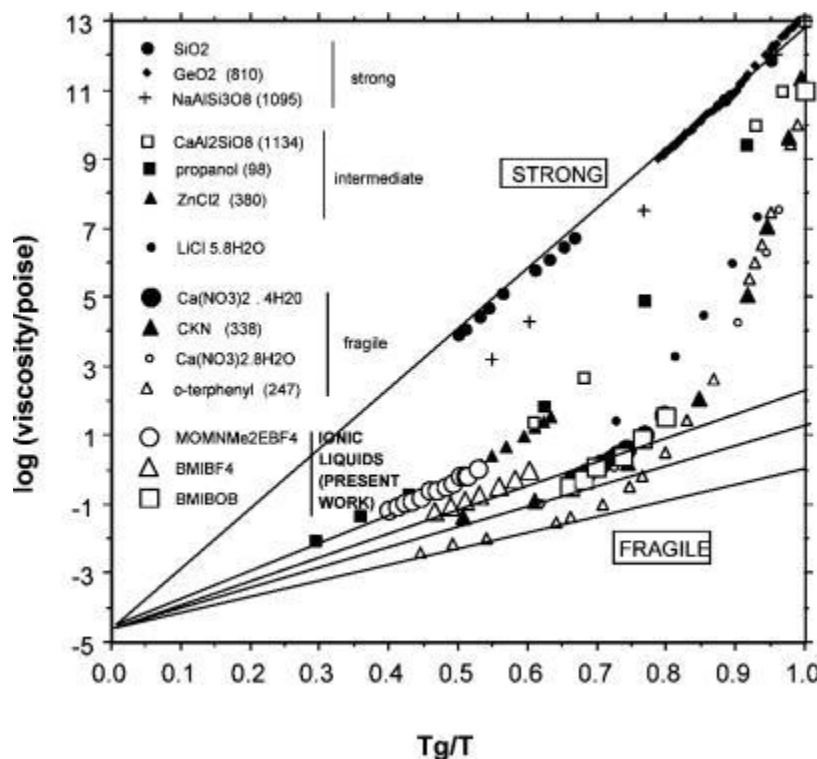


Figure 2.1 Courbe d'Angell. Reproduit avec autorisation de [95] Copyright© (2003) American Chemical Society

Il arrive que la viscosité de certains liquides ioniques soit corrélée avec l'équation (1) sans qu'il soit fait mention d'une courbure pourtant visible sur les courbes d'Arrhenius [75]. En raison de la gamme limitée de températures étudiée pour certains composés, leur comportement non-Arrhénien à plus basse température n'est pas mis en évidence par une courbe d'Arrhenius.

L'équation la plus utilisée dans la littérature pour décrire la viscosité des liquides ioniques qui sont pour la plupart fragiles est celle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [96-98] :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (3)$$

T_0 est un paramètre ajustable qui représente la température à laquelle la viscosité devient infinie et qui est un peu plus basse que la température de transition vitreuse T_g . Il arrive que cette équation soit rapportée sous une autre forme modifiée dont l'origine est incertaine :

$$\eta = A T^{-0.5} \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (4)$$

L'équation VFT, bien que largement utilisée dans la littérature, est critiquée par certains auteurs en raison de la divergence non-physique de la viscosité à température finie; ce qui conduit à une surestimation de la viscosité lors de l'extrapolation à basse température [99]. Mauro et collaborateurs proposent l'équation MYEGA (Mauro-Yuanzheng-Ellison-Gupta-Allan) [29] dérivée à partir de la théorie de Gibbs-Adam [100] et la théorie des contraintes [101], et permettant de corrélérer la viscosité sur la plus grande gamme de température possible sans divergence à température finie :

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right) \quad (5)$$

où η_{∞} serait une constante universelle, et K et C sont des paramètres ajustables dépendant de la composition. Cette équation est identique à l'équation empirique proposée par le Châtelier [102] et Waterton [103].

D'autres auteurs soutiennent qu'en raison de la similitude de leurs courbes en fonction de la température, la fluidité, c'est-à-dire l'inverse de la viscosité, et la conductivité ionique, doivent être liées par le même mécanisme fondamental et que l'équation VFT - couramment utilisée pour ces deux propriétés avec des jeux de paramètres différents - ne met pas en évidence une énergie d'activation pour l'étape élémentaire de déplacement des ions constante et ne relie pas les propriétés de transport à la dynamique des ions sur une courte échelle de temps [104]. L'équation proposée pour la viscosité basée sur le concept MIGRATION (« *Mismatch Generated Relaxation for the Accomodation and Transport of IONs* ») [105] est la suivante :

$$\eta = \alpha \exp\left(\frac{E^*}{k_B T} + \gamma \exp\frac{E^*}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Dans cette équation, E^* est l'énergie d'activation nécessaire au déplacement élémentaire d'un ion.

Au mieux de notre connaissance, ces équations n'ont pas été appliquées aux liquides ioniques, à l'exception de l'équation (6) qui a été appliquée par les mêmes auteurs au $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ pur [106].

Haghighbakhsh et Raessi [107] ont proposé une nouvelle équation empirique de la viscosité :

$$\eta = A \exp(BT) + C \exp(DT) \quad (7)$$

et ont comparé sa capacité corrélative avec celles de l'équation VFT (équation (3)) et l'équation de Daubert-Danner [108] :

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \quad (8)$$

Les équations ont été testées pour 8 liquides ioniques purs différents sur une gamme de température allant de 253.15 K à 372.16 K. L'équation proposée par Haghighbakhsh et Raessi donne des résultats similaires à VFT avec une légère amélioration de la déviation relative absolue moyenne; ce qui était prévisible compte tenu d'un paramètre ajustable supplémentaire (6.01 % pour VFT et 2.97 % pour Haghighbakhsh-Raessi). Malgré ses 5 paramètres ajustables, l'équation de Daubert-Danner ne permet pas de décrire le comportement non-Arrhénien des liquides ioniques, avec des écarts substantiels à basse température.

Ghatee *et al.* [109] considèrent la fluidité au lieu de la viscosité en s'appuyant sur le fait que la première varie moins fortement avec la température que la seconde; ils ont proposé l'équation suivante :

$$\left(\frac{1}{\eta}\right)^\phi = A + BT \quad (9)$$

où A , B et ϕ sont des paramètres ajustables.

L'utilisation d'une loi de puissance rejoint les idées de nombreux auteurs, dont Hildebrand [110] qui rejetait entièrement l'idée d'une variation exponentielle de la viscosité basée sur l'équation d'Arrhenius et le concept d'une énergie d'activation d'écoulement.

L'optimisation des paramètres de l'équation (9) pour une grande variété de liquides ioniques (pyrrolidinium, imidazolium, pyridinium, nicotinium, ammonium quaternaire) conduit à un paramètre $\phi=0.3$ pour la grande majorité (42 sur 49) des liquides ioniques à l'étude. Ce dernier est donc considéré universel et est fixé à cette valeur. Le caractère linéaire de cette équation serait un avantage et faciliterait l'extrapolation de la viscosité à basse température.

L'équation (9) a été comparée aux équations VFT et de Litovitz (équation (10)) :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{RT^3}\right) \quad (10)$$

Ghatee et Zare ont montré plus tard [111] que l'équation de la fluidité était équivalente mathématiquement à la loi de puissance obtenue à partir de la Théorie des Modes Couplés (MCT « *Mode Coupling Theory* ») [112] qui permet de décrire la dynamique des liquides au-dessus de leur température de transition vitreuse :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T - T_x}{T_x} \right)^{-\gamma} \quad (11)$$

Les liquides ne seraient pas fragiles sur toute leur gamme de température d'existence et, en continuant de diminuer la température, passeraient du régime fragile au régime fort. T_x représenterait donc la température de transition fragile-fort et peut être obtenue par optimisation des données expérimentales de viscosité.

Un réarrangement de l'équation (11) permet d'obtenir :

$$\begin{aligned} T_x &= -\frac{A}{B} \\ \gamma &= \frac{1}{\phi} \\ \eta_0 &= (-A)^{-\gamma} \end{aligned} \quad (12)$$

Les paramètres de l'équation (11) ont été déterminés de deux façons différentes : soit en optimisant cette dernière en fixant γ , soit en les calculant à partir des paramètres de l'équation (9). Les valeurs obtenues sont proches pour ces deux méthodes à l'exception des chlorures d'imidazolium [C4mim]Cl et [Bzmim]Cl qui ont un comportement différent de celui des autres liquides ioniques, probablement en raison de la forte interaction entre l'anion chlorure et l'hydrogène du carbone C2. L'équation (11) a par la suite été évaluée par d'autres auteurs [113-115] et comparée aux équations d'Arrhenius, VFT et de Litovitz pour en citer quelques-unes.

Zare *et al.* [116] ont réévalué l'équation de fluidité à partir de liquides ioniques fonctionnalisés et ont obtenu un AARD (« *Average Absolute Relative Deviation* ») de 2.16 % avec ϕ fixé à 0.3, puis utilisé comme un paramètre ajustable. La gamme de valeurs de ϕ est plus grande pour les liquides ioniques fonctionnalisés en raison de la grande gamme de viscosité existante (près de 10000 mPa.s).

Roosta et Bardool [117] ont utilisé un algorithme génétique évolutionnaire en combinant différentes formes d'équations types pour trouver une forme simple décrivant la dépendance en température de la viscosité des liquides ioniques purs. Ils ont utilisé les données de viscosité pour 103 liquides ioniques résultant des combinaisons de 62 cations et 18 anions différents sur une gamme de température allant de 263.15 à 393.15 K ont été utilisées. Cet algorithme optimise simultanément la forme de la corrélation et ses paramètres et a permis d'obtenir la corrélation suivante :

$$\eta = (0.022 T - A)^{-4} \quad (13)$$

où A est un paramètre propre à chaque liquide ionique. La déviation moyenne relative absolue est de 4.06 %; ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est généralement obtenu pour l'équation VFT.

L'équation (13), malgré sa simplicité, semble limitée à la gamme de température utilisée et sa capacité d'extrapolation est comparable à celle des autres équations empiriques.

Un aspect intéressant est la capacité de prédiction de la viscosité des mélanges binaires de liquides ioniques par la relation suivante :

$$A_{mix} = \sum_i v_i A_i \quad (14)$$

Où v_i est la fraction volumique du composé dans le mélange. Les résultats obtenus pour 10 mélanges binaires de liquides ioniques à ion commun de type imidazolium et pyridinium [78, 80, 83, 84, 90] sont satisfaisants (AARD de 3.44 %).

2.3.1.2 Loi de mélanges empiriques

Pour calculer la viscosité d'un mélange binaire il peut être tentant d'utiliser une simple combinaison linéaire :

$$\eta_{mix} = \sum_i x_i \eta_i \quad (15)$$

Où x_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange. Or, comme le font remarquer Navia et collaborateurs [80], cette expression, bien qu'appropriée pour les grandeurs statiques molaires

comme le volume ou l'enthalpie, ne l'est pas pour la viscosité qui est une grandeur dynamique non molaire. Elle n'a donc aucun fondement théorique pour la viscosité. Pourtant, certains auteurs se basent sur l'équation (15) pour calculer une « viscosité d'excès » η^E qu'ils utilisent pour interpréter un « écart à l'idéalité » [81, 86] et dans certains cas [56, 72, 78], l'écart observé est exprimé par un terme d'excès thermodynamique exprimé par un polynôme de type Redlich-Kister.

Pour les liquides ioniques, on utilise dans la grande majorité des cas les lois de mélange classiques [58] pour la viscosité comme celle de Grunberg-Nissan [118] :

$$\ln \eta_{mix} = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} x_i x_j G_{ij} \quad (16)$$

où G_{ij} est un paramètre d'interaction binaire- ou celle de Katti-Chaudhri [119] :

$$\ln(\eta_{mix} V_{mix}) = \sum_i x_i \ln(V_i \eta_i) + \frac{\Delta g^E}{RT} \quad (17)$$

où V désigne le volume molaire et Δg^E est associé à l'énergie libre d'excès d'activation de l'écoulement visqueux. La forme de cette équation est justifiée par la théorie d'Eyring, qui sera discutée ultérieurement (voir section 2.3.3.1).

L'équation de Bingham [120] qui, par analogie avec la conductivité électrique, suppose l'additivité des fluidités, est aussi utilisée pour les mélanges $[C_2mim][BF_4]^+$ $[C_2mim][DCA]$ [83] et $[C_4py][BF_4]^+$ $[C_4py][NTf_2]$ (AARD de 1.32 %) [78].

$$\frac{1}{\eta_{mix}} = \sum_i x_i \left(\frac{1}{\eta_i} \right) \quad (18)$$

2.3.2 Relations Structure-Propriétés et Contribution de groupe

2.3.2.1 Modèles de type QSPR

L'acronyme QSPR signifie « *Quantitative Structure-Property Relationship* » et est dérivé du QSAR (« *Quantitative Structure-Activity Relationship* ») [121, 122] qui avait été conçu dans le but de prédire l'activité biologique de molécules d'intérêt pharmaceutique à partir de descripteurs calculés uniquement à partir de leur structure moléculaire. Il existe différents niveaux de QSPR,

des plus simples aux plus sophistiqués suivant la nature des descripteurs utilisés : constitutionnels, topologiques, géométriques et quantiques, et suivant la dimension de la structure de laquelle ils sont issus : 1D (formule chimique), 2D (formule plane) ou 3D (structure de la molécule en trois dimensions).

La procédure de cette méthode suit des étapes bien précises : les données sont sélectionnées soigneusement. Afin d'éviter le bruit statistique, les données pour un groupe de molécules structuralement similaires doivent être obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. Le type de molécules et l'ordre de grandeur de la propriété d'intérêt permettent de délimiter le domaine d'application du modèle.

Ces données sont ensuite divisées en deux groupes servant à la calibration et à la validation. Le calcul des descripteurs se fait et permet de délimiter le domaine de validité du modèle. Le développement du modèle mathématique se fait avec les données du groupe de calibration à partir d'un outil d'optimisation : réseau de neurones artificiels, régression linéaire/multilinéaire, algorithmes génétiques, etc.

Finalement, une validation interne puis externe à l'aide des données du groupe de validation est faite. Le modèle une fois validé peut être utilisé à des fins de prédiction ou même d'interprétation phénoménologique.

Les avantages de la méthode QSPR résident dans l'utilisation de descripteurs possédant un sens physique tangible.

Les modèles développés ne sont cependant pas universels et sont limités à une famille de composés. De plus, la qualité prédictive du modèle dépend très fortement de la qualité de la base de données utilisée : on observe une discordance importante entre les différentes valeurs de viscosité rapportées dans la littérature. Plusieurs auteurs discutent de l'effet de la teneur en eau et en impuretés sur la viscosité [123-127]. L'utilisation d'appareils non adaptés à la mesure de la viscosité de ces composés très visqueux est aussi une possible source d'erreur [128-130].

Il existe de nombreux modèles de viscosité [131-150] basés sur la méthode QSPR, qui sont recensés dans le Tableau 2.2.

La viscosité, comme la plupart des propriétés de transport, est l'une des propriétés les plus difficiles à prédire avec la méthode QSPR [151]. Bini *et al.* [143] ont établi deux corrélations distinctes

utilisant des descripteurs différents à haute température (353 K) et à basse température (293 K). L'erreur pour cette dernière est plus grande; ce qui suggère que le mécanisme de transport à basse température n'a pas pu être capturé par le modèle.

Yu *et al.* [133] ont mis en évidence la relative importance des diverses interactions à 8 températures différentes en utilisant la même approche que Bini *et al.* Ces effets ont été étudiés qualitativement à travers le type de descripteurs obtenus pour chacune des corrélations. Les interactions électrostatiques influent sur la viscosité sur toute la gamme de température étudiée (de 283 à 343 K). À basse température, les interactions Van der Waals et les liaisons hydrogènes prédominent alors qu'à haute température les effets stériques sont plus importants [133]. Cela suggère que les effets enthalpiques sur la viscosité sont plus importants à basse température, et que les effets entropiques augmentent avec la température.

Souvent, les modèles QSPR n'introduisent pas de façon explicite une dépendance en température et ne permettent donc pas d'extrapoler la viscosité d'un même liquide ionique à basse température.

De manière générale, la température est utilisée comme un descripteur dans le modèle mais cela ne donne pas toujours une notion phénoménologique de son influence sur la viscosité. Quand les descripteurs sont classés par ordre d'influence, la température apparaît comme un des descripteurs les plus significatifs [131, 134, 142].

Par exemple, Tochigi et Yamamoto [134] ont utilisé dans leur modèle la température de référence (i.e. celle à laquelle la viscosité expérimentale est obtenue), comme un descripteur puis mettent en évidence la variation de la viscosité prédite en fonction de la température de référence.

Barycki *et al.* [146] ont développé une relation permettant de prédire la viscosité à une température donnée à partir de la viscosité à 25 °C calculée au moyen d'un modèle QSPR développé par les auteurs, et de la densité calculée par dynamique moléculaire. L'approche est justifiable par le fait que la viscosité est une propriété plus difficile et coûteuse à calculer par dynamique moléculaire et qu'il existe une relation entre la viscosité et le volume molaire [152, 153].

Comme il a été mentionné précédemment, les modèles QSPR obtenus sont spécifiques à une famille de composés donnée. Il arrive que la corrélation obtenue ne soit pas applicable simultanément à une même famille de liquides ioniques dans la gamme des hautes viscosités et des basses viscosités [143]. Ainsi, plusieurs corrélations spécifiques à une famille de liquides ioniques

donnée et utilisant des descripteurs différents ont été développées par un même groupe de chercheurs [133, 140].

Tableau 2.2 : Revue de la littérature pour les modèles QSPR développés pour la viscosité des liquides ioniques

Liquides ioniques	Descripteurs	Méthode d'optimisation	T (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
Combinaisons de 16 anions différents (dont Br, Cl, PF ₆ , BF ₄) et de cations divers (C _n Py, C _n pyrr et C _n mim)	Descripteurs structuraux du cation.	Algorithme génétique	273.15-353.15	$\ln(\eta)_{T_{ref}} = (T_{ref}0.00285 + 1)^{-5.120}$	AAD (« <i>Average Absolute Deviation</i> ») 1.28 (mPa.s)	[134]
33 liquides ioniques basés sur l'anion NTf ₂ et divers cations	2 ensembles de descripteurs quantiques, électrostatiques et thermodynamiques : un à haute température et l'autre à basse température	Méthode heuristique	Deux températures (293 K et 353 K)	Aucune, mais la qualité de la corrélation augmente avec la température (jeux de descripteurs différents)	R ² =0.87	[143]
99 liquides ioniques issus de 4 familles de cations et 9 anions différents	Fragments moléculaires de tailles diverses	Réseau de neurones artificiels (ANN)	293 K	Aucune	RMSE ("Root Mean Square Error") 70 mPa.s	[144]

Liquides ioniques	Descripteurs	Méthode d'optimisation	T (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
Cations [C _n mim] fonctionnalisés avec les anions BF ₄ , NTf ₂ , SCN et DCA	Descripteurs quantiques, thermodynamiques, géométriques et topologiques	Méthode heuristique	293 K	Pour une famille donnée : il y a un paramètre thermodynamique (vibration du cation) dépendant de la température	AAD (« <i>Average Absolute Deviation</i> ») 10.48 (mPa.s) pour la validation	[140]
293 liquides ioniques	Descripteurs topologiques et température	« <i>Genetic function approximation</i> » (GFA)	253-373 K	$\log_{10} \eta \propto -0.146 T$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 8.77 % à 293 K	[135]
26 liquides ioniques de type C _n mim	Température, masse molaire, longueur des chaînes alkyles	Non mentionné	258.15–433.15 K	$\log_{10} \eta \propto 3.5650.10^7 T^{-2.5291}$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 5 %	[142]

Liquides ioniques	Descripteurs	Méthode d'optimisation	T (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
Liquides ioniques basés sur l'anion NTf ₂ et 10 familles de cations	Descripteurs quantiques, électrostatiques, et constitutionnels	Non mentionné	8 températures comprises entre 283 et 343 K	8 corrélations indépendantes de la température ont été développées pour les 8 températures étudiées. L'effet du type d'interaction pour chaque température a été étudié	Non mentionné	[133]
27 liquides ioniques	Fragments moléculaires, « <i>fast descriptors</i> », descripteurs atomistiques, spatiaux et énergétiques	« <i>Genetic function approximation</i> » (GFA)	298.15 K	Aucune	Jusqu'à 50 % d'erreur	[145]
89 liquides ioniques	Descripteurs COSMO-RS (profils sigma), T, P	Régression linéaire multiple (MLR) et « <i>Support Vector machine</i> » (SVM)	253.15-395.32K	Meilleure corrélation avec une dépendance non-linéaire en température (SVM)	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 10 %	[131]
23 liquides ioniques	Descripteurs WHIM (<i>Weighed Holistic Invariant Molecular</i>)	Algorithme génétique	298.15 K	Obtention d'une corrélation permettant de calculer la viscosité à une température donnée T_x à partir de la viscosité $\eta_{25^\circ\text{C}}$ $\log \eta_{T_x} = \log \eta_{25^\circ\text{C}} - \frac{\log \eta_{25^\circ\text{C}}}{110 d_{25^\circ\text{C}}} (T_x - 25) d_{T_x}$	RMSE (« <i>Root Mean Square Error</i> ») 4.6 %	[146]

Liquides ioniques	Descripteurs	Méthode d'optimisation	T (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
158 liquides ioniques	Masse molaire, volume, aire et énergie diélectrique des cations et des anions, T, densité, mesure de la symétrie des ions, et distance moyenne anion-cation dans le réseau	Réseau de neurones artificiel (ANN)	258.15-373.15	$\ln \eta \propto -0.02975 T$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 34 % pour la validation	[147]
219 liquides ioniques séparés en 17 classes	Descripteurs 2D : constituants, indices de connectivité. Descripteurs topologiques	Approche mixtes : régressions multiples et GFA puis PLS (« <i>Partial Least-Squares</i> »)	253.15-373.15	$\ln \eta \propto -0.01416 T$	Non mentionné	[141]
24 liquides ioniques	« <i>Ion-pair lifetime</i> » et les diffusivités	Non mentionné	400 K et 298 K	Les descripteurs calculés à 400 K ne parviennent pas à prédire la viscosité à 298 K	Non mentionné	[139]
Mêmes liquides ioniques que dans la référence [131]	Descripteurs COSMO-RS (profils σ) , T, P	EML (« <i>Extreme Machine Learning</i> »)	258.15–395.32	Dépendance non-linéaire	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 4.10 %	[148]

Liquides ioniques	Descripteurs	Méthode d'optimisation	T (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
165 liquides ioniques constitués de 72 cations et 34 anions	Descripteurs constitutionnels, indices topologiques, géométriques, électrostatiques, quantiques, et thermodynamiques, T	« <i>Support Vector machine</i> » (SVM)	Non mentionné (se référer à IL thermo	T est introduite dans la matrice des descripteurs	RMSE (“ <i>Root Mean Square Error</i> ”) 0.0639 Pa.s pour la calibration	[137]
33 liquides ioniques de classes différentes	Descripteurs d'autocorrélation spatiale pondérés, <i>Molecular operating environment-type descriptors</i> Descripteurs de Basak, Connectivité, Descripteurs Topologiques, constitutionnels T, P, 1/T, T ² , lnT	Réseau de neurones artificiel (ANN)	273.15-373.15 K	ln T a été retenu comme descripteur lors de la phase de « <i>screening</i> »	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 7.1 % pour la validation	[149]
4 mélanges binaires de liquides ioniques mesurés par [80]	Masses molaires des composés purs, T et composition	Réseau de neurones artificiel (ANN)	298.15-308.15	T est utilisé comme descripteur	MPE (“ <i>Mean Prediction error</i> ”) 1.5 % pour la validation	[150]

2.3.2.2 Modèles de Contributions de Groupes (GC)

Appelée aussi « méthode d'additivité des groupes », cette approche repose sur le principe que toutes les propriétés des molécules sont dues à la somme des contributions de fragments moléculaires ou « groupes » du composé. Chaque groupe aurait une contribution pour toute propriété. Cette méthode est souvent qualifiée de sous-classe des modèles QSPR dont les descripteurs sont « constitutifs ». Les approches de contributions de groupes pour déterminer la viscosité des liquides ioniques sont recensées dans le Tableau 2.3.

À partir des contributions des différents groupes, il serait possible de prédire les propriétés de n'importe quelle molécule pour laquelle la contribution des différents groupes composant sa structure est connue.

La méthode de contributions de groupes est une méthode empirique car les paramètres de contribution sont obtenus à partir des données expérimentales.

Cette approche nécessite la disponibilité de données expérimentales. Souvent, elle ne permet pas de faire la distinction entre différents isomères, bien que certaines approches, dites GC+, prennent en compte un indice de connectivité.

Quoique rapide, prédictive et simple à mettre en œuvre, cette méthode reste assez limitée dans la compréhension du phénomène étudié. De plus, à l'instar des modèles QSPR, elle ne s'applique qu'aux familles de composés pour lesquels les paramètres ont été dérivés.

Afin de prendre en compte la dépendance en température, les paramètres d'une des corrélations empiriques susmentionnées sont exprimés comme la somme des contributions des groupes [154-156]. Les prédictions sont assez satisfaisantes (erreurs allant jusqu'à 10 %) pour les liquides ioniques purs.

Tableau 2.3 : Revue de la littérature pour les modèles de Contribution de Groupes développés pour la viscosité des liquides ioniques

Liquides ioniques	Stratégie de contributions de groupes	Méthode d'optimisation	Gamme de Température (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
23 liquides ioniques	Expansion polynomiale de la contribution du cation, anion de la chaîne alkyle	Algorithme génétique	273 – 353	$\log \eta \propto (C_2 T_{ref} + 1)^\alpha$	Non mentionné	[136]
29 liquides ioniques	Les paramètres de l'équation Orrick-Erbar sont la somme des contributions de l'anion, du noyau cationique et groupements alkyls.	Non mentionné	293.15 – 393.15	Orrick-Erbar : $\ln \left(\frac{\eta}{\rho M} \right) = A + \frac{B}{T}$ Avec $\rho = \frac{M}{NV(a+bT+cP)}$	MRD (« Mean Relative Deviation ») : 7.78 %	[154]
24 liquides ioniques	Paramètres de l'équation VFT (avec T_o fixé à 165 K) somme des contribution de l'anion, du noyau cationique et des groupements alkyls	Non mentionné	293.15 – 393.15	VFT : $\ln(\eta) = A + \frac{B}{T - T_o}$	AARD (« Average Absolute Relative Deviation ») 7.50 %	[155]
1484 liquides ioniques	GC+ : influence de T et P; les groupes utilisés sont plus petits et permettent de prendre en compte l'isomérisation	« Feed-forward Artificial Neural Network » (ANN)	253.15-573.15	Non explicitée	AARD (« Average Absolute Relative Deviation ») 7.0 %	[157]

Liquides ioniques	Stratégie de contributions de groupes	Méthode d'optimisation	Gamme de Température (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
443 liquides ioniques	Fragments moléculaires des anions et cations	Moindres carrés	253.15-433.15	$\ln \eta \propto AT + \frac{B}{T} + CT^2 + \frac{D}{T^2}$ avec A, B, C, D constantes indépendantes de la nature du liquide ionique.	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 12.9 %	[158]
4 Liquides ioniques magnétiques (extension du travail de Gardas et Coutinho [154])	Contributions des cations et anions pour les paramètres de l'équation Orrick-Erbar	Moindres carrés	293.15–373.15 K	Orrick-Erbar : $\ln \left(\frac{\eta}{\rho M} \right) = A + \frac{B}{T}$ Avec $\rho = \frac{M}{NV(a+bT+cP)}$	MRD (« <i>Mean Relative Deviation</i> ») 7.64 %	[159]
226 liquides ioniques	Fragments moléculaires des anions et cations	Moindres carrés	253-395 K	Andrade : $\ln \eta = A + \frac{B}{T}$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 6.6 % pour la validation	[156]
3 liquides ioniques imidazolium aux groupements aromatiques (extension de la base de données de Gardas et Coutinho	Dérivation de nouveaux paramètres cationiques au groupement aromatique	Non mentionné	293-373	Orrick-Erbar $\ln \left(\frac{\eta}{\rho M} \right) = A + \frac{B}{T}$ Avec $\rho = \frac{M}{NV(a+bT+cP)}$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 2.53 %	[160]
85 Liquides ioniques fluorés	Fragments moléculaires des anions et cations.	Non mentionné	258-388	$\ln \eta \propto A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2}$	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 13.31 % pour la validation	[161]

Liquides ioniques	Stratégie de contributions de groupes	Méthode d'optimisation	Gamme de Température (K)	Dépendance en température	Erreur	Réf.
443 liquides ioniques	Fragments moléculaires des anions et cations.	Méthode hybride Algorithme Génétique (GA), Moindres carrés (LS) et « <i>Support Machine Vector</i> » (SVM)	253.15-433.15	Non mentionné	1.78 % pour log η	[162]
56 liquides ioniques	Fragments moléculaires des anions et cations.	Non mentionné	278-408.15	$\ln \left(\frac{\eta}{R_0} \right) \propto A + \frac{B}{T} + \frac{D}{T^2}$ où R_0 est un paramètre ajustable	AARD (« <i>Average Absolute Relative Deviation</i> ») 5.63 % pour la validation	[163]

2.3.3 Modèles semi-empiriques

Pour la simulation et l'optimisation des procédés, il est nécessaire d'avoir en main un modèle capable de décrire la viscosité sur de grandes gammes de température, de pression et, le cas échéant, de composition.

Une approche commune pour les composés organiques est l'utilisation des équations d'état [164-166]. Strictement parlant, ces dernières sont utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques d'équilibre. Or, la viscosité est une propriété de transport, c'est-à-dire une propriété hors équilibre. Une justification de cette approche réside dans le fait que la dépendance de la viscosité en température et en pression peut être expliquée en décrivant les interactions intermoléculaires au moyen de modèles thermodynamiques.

Diverses théories sur la viscosité des fluides corrélient cette dernière avec le volume libre [167-169], l'énergie de vaporisation [27] ou l'entropie résiduelle [170, 171] .

De plus, la similitude frappante entre les courbes viscosité-pression et densité-pression renforce l'association connue entre viscosité et densité. Ce concept dit de similitude géométrique [172] a conduit certains auteurs à utiliser les équations d'état telles quelles pour décrire la viscosité : la variable de densité y est simplement remplacée par cette dernière. De toute évidence, la dimension et la signification physique des paramètres de l'équation d'état sont perdues. La capacité à reproduire les données expérimentales de viscosité dépend de la complexité de l'équation d'état utilisée.

Dans la plupart des cas cependant, la stratégie consiste à coupler une théorie de la viscosité avec une équation d'état appropriée pour les substances étudiées afin de calculer les propriétés thermodynamiques pertinentes. Dans certaines approches, diverses règles de mélange permettent de tenir compte de la dépendance en composition.

Le nombre de paramètres dépend de la théorie choisie et du choix de l'équation d'état. Dans certains cas, un paramètre binaire est ajouté pour tenir compte de la non-idéalité des mélanges.

Les approches les plus utilisées pour développer un modèle de viscosité pour les liquides ioniques et leurs mélanges sont discutées ci-dessous.

Pour plus de détails sur les équations d'état de type SAFT, CPA, Peng-Robinson et les modèles UNIFAC mentionnés ci-après, le lecteur est référé à l'ouvrage de Kontogeorgis [173], référence en la matière.

La difficulté associée aux approches discutées ci-après est le manque de données expérimentales pour les propriétés critiques des liquides ioniques qui commencent à se décomposer avant même d'atteindre leur température d'ébullition. L'approche par contributions de groupes de Valderrama et Robles [174-176] est la plus utilisée pour estimer ces propriétés.

2.3.3.1 Théorie d'Eyring

La théorie d'Eyring [27] est basée sur la supposition d'une structure quasi-réticulaire pour le liquide : chaque molécule- ou atome- dans une position d'équilibre est sur un nœud correspondant à un « trou de potentiel ». Le déplacement d'une molécule ne peut que se faire d'un trou à un autre à condition que ce dernier ne soit pas occupé. Le mouvement d'une molécule nécessite une énergie d'activation pour traverser la barrière de potentiel.

Un traitement en mécanique statistique en utilisant les équations de Boltzmann conduit à l'équation suivante :

$$\eta = \frac{N_A h}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (19)$$

où R , N_A et h sont respectivement les constantes des gaz parfaits, d'Avogadro et de Planck, V_m le volume molaire, T la température absolue et $\Delta G^\ddagger$ l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux.

Robelin et Chartrand [28] se sont basés sur cette équation pour développer un modèle de viscosité pour les sels fondus inorganiques, appliqué au bain cryolithique (production de l'aluminium primaire).

Bonsa *et al.* [177] ont montré que, pour les liquides ioniques, le facteur de proportionnalité n entre l'énergie d'activation E_{vis} et l'énergie de vaporisation E_{vap} était égal à 5, valeur typique pour les sels fondus inorganiques (KCl, NaCl, CdCl₂, AgCl), mais seulement au voisinage de la température de vaporisation lorsque l'entité d'écoulement visqueux se rapproche de l'entité de vaporisation i.e. la paire d'ion.

L'équation considérée est la suivante :

$$\eta(T) = \frac{\left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{\frac{2}{3}} \sqrt{2\pi MRT}}{N_A} \left(\frac{bRT}{E_{vap}}\right) \exp\left(\frac{E_{vis}}{RT}\right) \quad (20)$$

Des données de viscosité pour trois liquides ioniques protiques ont été mesurées entre 30 °C et 70 °C et extrapolées jusqu'à 300 °C à l'aide de l'équation empirique VFT, puis ont été utilisées pour obtenir E_{vis} par régression de l'équation (20) et prédire E_{vap} en utilisant un facteur de proportionnalité $n=5$. L'enthalpie de vaporisation calculée a ensuite été comparée aux données expérimentales mesurées entre 107 °C et 267 °C. Un bon accord est obtenu seulement dans le voisinage de la température de vaporisation.

Le but de l'étude était de montrer que la relation de proportionnalité entre la viscosité et l'enthalpie de vaporisation mentionnée par Eyring *et al.* [27] serait aussi valide pour les liquides ioniques à condition que l'on considère le liquide près de sa température de vaporisation, c'est-à-dire lorsque la phase liquide ne serait constituée principalement que par des paires d'ions.

2.3.3.1.1 Liquides purs

Macias-Salinas [178] s'est basé sur le modèle d'Eyring pour obtenir un modèle de viscosité testé sur 16 liquides ioniques purs.

Des modifications de l'équation (19) ont été effectuées. Dans cette dernière, le coefficient de transmission, qui est la probabilité qu'une molécule ayant l'énergie nécessaire pour traverser la barrière de potentiel trouve un « trou » pour s'y déplacer (ce qui peut s'interpréter par le ratio nombre de trou/nombre de molécules en supposant que les trous soient distribués aléatoirement dans le liquide), n'est plus pris égal à 1. Si l'on suppose en première approximation que tous les trous ont le même volume V_h et la même énergie de formation E_h , l'expression du coefficient de transmission X [179] est remplacée par

$$X = \exp\left(-\frac{E_h + PV_h}{RT}\right) \quad (21)$$

L'auteur a regroupé l'énergie de la barrière de potentiel et l'énergie de formation d'un trou en un terme d'enthalpie libre d'activation effective $\Delta G_{eff}^\ddagger$. Cette dernière est exprimée comme une fonction de l'énergie interne ΔU .

$$\Delta G_{eff}^{\neq} = \frac{\alpha \Delta U^2}{RT} \quad (22)$$

où le coefficient de proportionnalité α est un paramètre ajustable.

Un terme de compressibilité des trous Z_h est défini par :

$$\frac{PV_h}{RT} = Z_h \quad (23)$$

ce qui représente la contribution mécanique des trous à l'énergie totale de l'écoulement. Ce terme est lié à la compressibilité du fluide par une équation ayant deux paramètres ajustables :

$$Z_h = \beta_0 Z + \beta_1 Z^2 \quad (24)$$

Finalement, le pré-facteur $N_A h$ est remplacé par le temps de résidence moyen d'une molécule dans une position à l'équilibre, τ_r qui est supposé proportionnel au carré de la fraction de sites vacants :

$$\tau_r = \frac{\tau(V - V_s)^2}{V^2} \quad (25)$$

où τ est un paramètre de proportionnalité ajustable, et V et V_s désignent les volumes molaires du liquide et du solide, respectivement.

L'équation de viscosité finale obtenue comprend donc 4 paramètres ajustables ($\alpha, \beta_0, \beta_1, \tau$) qui se réduisent à 3 paramètres à pression atmosphérique ($Z \ll 1$ et $\beta_1 Z^2$ devient donc négligeable).

Deux équations d'état cubiques (Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong) ont été utilisées pour obtenir les variables et propriétés thermodynamiques ΔU , V_s , V et Z . Les propriétés critiques et les facteurs acentriques sont estimés par l'approche de contributions de groupes de Valderrama et Robles [174-176].

2.3.3.1.2 Mélanges binaires

Comme il a été mentionné précédemment, les lois de mélange de viscosité de Grunberg-Nissan (équation (16)) et Katti-Chaudhri (équation (17)) sont couramment employées dans la littérature afin de prédire ou corréler la viscosité des mélanges liquides binaires.

Si l'on considère l'équation de Katti-Chaudhri en se basant sur le formalisme de la théorie d'Eyring, on peut interpréter l'additivité des logarithmes de la viscosité par l'additivité des énergies d'activation de l'écoulement visqueux.

$$\Delta G_{mix} = \sum_i x_i \Delta G_i + \sum_{i \neq j} x_i x_j G_{ij} \quad (26)$$

Le terme de correction s'apparente à un terme « d'excès » régulier et il est souvent interprété comme un écart à l'idéalité au sens thermodynamique, ce qui n'est pas nécessairement le cas.

Néanmoins, des modèles plus sophistiqués permettant de tenir compte de l'ordonnement dans la phase liquide afin de mieux décrire l'énergie d'activation en fonction de la composition ont été développés par Atashrouz *et al.*[180]. Ces derniers ont modifié l'expression du terme « régulier » en remplaçant les fractions molaires par la fraction molaire locale d'un composant i autour d'un autre composant j :

$$X_{ij} = \frac{x_i G_{ij}}{x_i G_{ij} + x_j} \quad (27)$$

$$\text{avec } G_{ij} = \exp\left(-\frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}\right)$$

g_{ij} est l'énergie potentielle entre les composants i et j .

On obtient donc pour un mélange binaire :

$$\Delta g^E = \alpha_{12} X_{12} X_{21} \quad (28)$$

où α_{12} est une fonction de la température avec deux paramètres ajustables :

$$\alpha_{12} = A + \frac{B}{T} \quad (29)$$

Finalement, les mélanges sont supposés idéaux et les termes de volume sont négligés.

On obtient donc un modèle avec 5 paramètres ajustables (A , B , g_{ii} , g_{jj} , g_{ij}) pour un mélange binaire testé principalement pour des mélanges asymétriques (IL + solvant moléculaire) mais aussi pour 4 mélanges binaires (IL+IL) à ion commun.

$$\ln \eta_{mix} = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + \left(A + \frac{B}{T}\right) X_{12} X_{21} \quad (30)$$

Cette approche appelée Eyring-MTSM (« *Modified two-suffix Margules* ») a été comparée avec deux modèles : Eyring-NRTL (« *Non-Random two liquids* ») dont le formalisme est similaire, et UNIFAC (« *Universal Function Activity Coefficient* ») utilisée pour la prédiction des équilibres de phases et exprimant l'énergie de Gibbs d'excès sous la forme de deux composantes (combinatoires et résiduelles). La composante combinatoire peut être calculée à partir des paramètres microscopiques calculés à partir de la structure moléculaire des espèces considérées : l'aire A de la surface et le volume V de van der Waals.

$$\frac{g_c^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 5 \sum_i x_i q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) \quad (31)$$

$$\text{avec : } \theta_i = \frac{x_i A_i}{\sum_j x_j A_j} ; \quad \phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j}$$

La composante résiduelle requiert des paramètres d'interaction asymétriques ($\Psi_{ij} \neq \Psi_{ji}$) obtenus à partir des coefficients d'activité à dilution infinie.

$$\frac{g_r^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \left[\sum_{m=1}^N n_{m,i} (\ln \gamma_m - \ln \gamma_{m,i}) \right]$$

$$\text{avec : } \ln \gamma_m = A_m \left[1 - \ln \left(\sum_{i=1}^N \theta_i \Psi_{i,m} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{\theta_i \Psi_{m,i}}{\sum_{j=1}^N \theta_j \Psi_{j,i}} \right] \quad (32)$$

$$\text{et } \theta_m = \frac{x_m A_m}{\sum_{i=1}^N x_i A_i}$$

La comparaison avec le modèle UNIFAC est peu justifiée, étant donné que les paramètres utilisés ne sont pas dérivés des données de viscosité. Les auteurs rapportent que le modèle UNIFAC génère des écarts supérieurs à 10 % dans le calcul de la viscosité.

En d'autres termes, le calcul du terme d'excès Δg^E à partir des paramètres obtenus à partir des données d'équilibres de phases ne permet pas de prédire la viscosité des mélanges.

Il s'agit d'un exemple montrant que, si le paramètre « d'excès » est lié dans une certaine mesure à la non-idéalité du mélange, il n'est en aucun cas égal à l'énergie de Gibbs d'excès. Confondre les deux termes signifierait ignorer des effets plus complexes sur les mécanismes de transport dans le mélange qui ne sont pas nécessairement capturés par les modèles thermodynamiques.

Par conséquent, bien que l'approche d'Atashrouz *et al.* soit limitée à l'utilisation de paramètres empiriques avec une signification physique floue afin de reproduire avec précision la viscosité, elle reste intéressante pour décrire la dépendance compositionnelle de la viscosité des mélanges pour lesquels l'ordonnement à courte distance est important, et pourrait modifier l'entropie configurationnelle, propriété à laquelle la viscosité est liée selon la théorie de Gibbs-Adam [100].

L'approche d'Atashrouz *et al.*, comme on peut le voir dans l'équation (30), nécessite que la viscosité des liquides purs à une température donnée soit connue; ce qui limite cette approche à des températures supérieures aux températures de fusion des deux composés purs.

Le modèle de Zhao et collaborateurs [181] a adapté le modèle de Chevalier *et al.* (UNIFAC-VISCO [182, 183]) aux liquides ioniques purs et à leurs mélanges. Ce modèle, comme son nom l'indique, se base sur la théorie d'Eyring et le modèle UNIFAC pour le terme « d'excès » à la différence près que les paramètres d'interaction de groupes obtenus par régression à partir des données expérimentales de viscosité.

L'approche de Zhao consiste à considérer un liquide ionique $[A][B]$ comme un mélange binaire de son cation $[A]^+$ et de son anion $[B]^-$, et donc d'obtenir des viscosités effectives des ions pris séparément. La dépendance en température de la viscosité effective ionique est décrite avec l'équation empirique VFT à trois paramètres (équation (3)). Les paramètres d'interaction entre l'anion et le cation sont non-nuls et asymétriques. Cela fait donc un total de 8 paramètres ajustables pour un liquide pur. Les degrés de liberté sont réduits en optimisant simultanément les viscosités de liquides ioniques à ion commun et en contraignant les paramètres propres à chaque ion à rester constants indépendamment du contre-ion auquel il est associé dans un liquide ionique donné.

Le nombre de paramètres ajustables est de 2 pour un mélange binaire à ion commun et de 4 pour un mélange ternaire réciproque $[A][B] - [C][D]$ si les paramètres d'interaction pour les sels purs $[A][D]$ et $[B][C]$ sont déjà déterminés.

Bien que la méthode d'optimisation des paramètres soit fastidieuse, cette approche permet de décrire un mélange binaire de liquides ioniques par la somme de ses ions constituants et permettrait de décrire un mélange ternaire réciproque (avec deux cations et deux anions) de cette façon.

De plus, la dépendance en température de la viscosité effective des ions permettrait *a priori* de décrire la viscosité des mélanges binaires au voisinage de la température et de la composition d'un eutectique binaire, par extrapolation à basse température. Cette approche n'a cependant pas été testée par les auteurs en raison du manque de données expérimentales disponibles.

2.3.3.2 Théorie du volume libre (*Free Volume Theory*, FVT)

La théorie de Chapman-Enskog, basée sur la théorie cinétique des gaz dilués et les équations de Boltzmann, n'est pas valide pour les gaz denses et les liquides, car elle ignore des effets de collision non négligeables. En partant du principe que le gaz dilué soit un cas limite pour lequel cette théorie est valide, la viscosité d'un liquide est exprimée comme la somme de deux contributions :

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (33)$$

où η_0 est la viscosité limite du gaz dilué et η_f désigne une correction à l'état dense, appelée aussi viscosité résiduelle. Cette dernière est dominante dans les liquides ioniques en raison de leur densité relativement élevée et de leur faible tension de vapeur.

La viscosité limite du gaz dilué est calculée à partir des équations de Chung et collaborateurs [184] basées sur la théorie de Chapman-Enskog:

$$\eta_0 = \frac{40.785 \sqrt{MT} F_c}{V_c^{\frac{2}{3}} \Omega^*} \quad (34)$$

M est la masse molaire, T désigne la température absolue, V_c est le volume critique et Ω^* représente l'intégrale de collision réduite qui dépend de la température T^* adimensionnée par un paramètre d'énergie potentielle ε , F_c est un facteur correctionnel tenant compte du caractère acentrique, polaire et des phénomènes d'association au sein des molécules polyatomiques.

$$F_c = 1 - 0.2756 \omega + 0.059035 \mu_r^4 + \kappa \quad (35)$$

Où ω est le facteur d'acentricité, μ_r désigne le moment dipolaire adimensionnel et κ est un facteur ajustable tenant compte des liaisons hydrogènes.

Dans les approches proposées dans la littérature, la viscosité limite du gaz dilué η_0 est supposée négligeable ou bien calculée à partir des propriétés critiques déterminées par la méthode de Valderrama et Robles. Le facteur correctionnel F_c est en général estimé en utilisant les propriétés du méthanol lorsque celles du liquide ionique considéré sont indisponibles.

Le terme résiduel η_f tel que décrit par la théorie du volume libre (*Free Volume Theory*) [185] est donné par :

$$\eta_f = \rho L \left(E_0 + \frac{PM}{\rho} \right) \sqrt{\frac{3}{MRT}} \exp \left(B \left(\frac{E_0 + \frac{PM}{\rho}}{RT} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \quad (36)$$

L est un paramètre relié à la longueur de la molécule et le temps de relaxation caractéristique, E_0 est la barrière d'énergie à traverser pour la diffusion et est prise proportionnelle à la densité.

$$E_0 = \alpha \rho \quad (37)$$

B est un paramètre reliant le coefficient de friction au volume libre, et est appelé paramètre de recouvrement de volume. L , B et α sont traités dans le formalisme comme des paramètres ajustables.

Dans ce modèle, la viscosité est une fonction de la densité qui représente une mesure du volume libre. Cette grandeur est en général estimée à partir d'une équation d'état dont les paramètres sont optimisés à partir des données expérimentales de densité ou d'équilibre de phases.

2.3.3.2.1 Liquides purs

Les premiers résultats de l'application de la FVT à la viscosité des liquides ioniques ont été obtenus à notre connaissance par MacDowell et collaborateurs [186] pour 8 liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ et $[C_n\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$. L'équation d'état soft-SAFT a été utilisée pour calculer la densité. Les résultats sont prometteurs : AARD (*Average Absolute Relative Deviation*) de 8.48 % pour les liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ et 2.97 % pour ceux de type $[C_n\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$. Cette

différence s'explique par le comportement très fortement non-arrhénien de la viscosité des chlorures d'alkyl-methylimidazolium, qui varie sur une gamme de l'ordre de 10^4 mPa.s entre 300 et 400 K.

Polishuk et Yitzhak [187] ont appliqué une approche similaire avec l'équation d'état SAFT+cubic pour des composés organiques dont 4 liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ou $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$. Un seul jeu de trois paramètres optimisés à partir des données de viscosité pour $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ a été utilisé pour décrire tous les liquides ioniques restants et de larges écarts ont été observés. Le même travail a été effectué pour la corrélation de Yarranton-Satyro modifiée (MYS) [188] et les résultats obtenus sont significativement meilleurs.

Llovel et Vega [189] ont adapté une relation entre les paramètres du modèle de viscosité et la masse molaire, développée antérieurement pour les n-alcanes, aux liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$. L'optimisation des paramètres s'est faite avec des données de viscosité isothermes sur une gamme de pression variable. La première approche considérée (i.e. l'utilisation des données de viscosité à pression atmosphérique sur une large gamme de température) a conduit à des difficultés liées au processus d'optimisation (dégénérescence des paramètres, dispersion des données à basse température).

La même année, Shen *et al.* [190] ont affiné la stratégie d'optimisation des paramètres du modèle FVT pour 9 liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ et $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Typiquement, pour une famille de liquides ioniques ayant le même anion, tous les paramètres sont linéarisés par rapport à la masse moléculaire du cation; ce qui réduit globalement le nombre de paramètres à optimiser. Cette stratégie, appelée par les auteurs « stratégie 2 », est comparée à celle d'une optimisation « libre » des paramètres pour chaque liquide ionique pris individuellement (« stratégie 1 ») : la déviation moyenne obtenue pour la stratégie 2 n'est pas significativement élevée par rapport à la stratégie 1.

Sun et collaborateurs [191] ont repris la même approche pour un plus grand nombre de familles de liquides ioniques avec le même anion ($[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[C_n\text{py}][\text{NTf}_2]$, $[C_n\text{mpy}][\text{NTf}_2]$, $[C_n\text{py}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mpy}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mim}][\text{TfO}]$, $[C_n\text{mim}][\text{DCA}]$, $[C_n\text{mim}][\text{eFAP}]$, et $[C_n\text{mim}][\text{Cl}]$). Dans le cas de la stratégie 1, les paramètres ont été optimisés pour les liquides ioniques pour lesquels il existait suffisamment de données de viscosité sur une large gamme de température. Les paramètres obtenus ont ensuite été utilisés comme un estimé initial

pour la viscosité des liquides ioniques avec peu de points expérimentaux. Dans le cas de la stratégie 2, bien que le AARD soit légèrement plus élevé, les auteurs ont remarqué que, de cette manière, les paramètres obtenus conservent leur signification physique et améliorent la prédiction de la viscosité des mélanges binaires [191].

Pour le calcul de la densité, il est courant de comparer la performance de différentes équations d'état, choisies soit pour leur simplicité (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwang), soit pour leur capacité à décrire des interactions moléculaires plus complexes (CPA, SAFT). On peut alors évaluer leur influence sur le calcul de la viscosité [192, 193] .

2.3.3.2.2 Mélanges binaires

Llorell et Vega [189] ont étendu leur approche afin de prédire la viscosité des mélanges binaires composés des $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n=2-6$) mesurée par Navia *et al.*[80] et Song *et al.*[90]. Les paramètres du modèle FVT pour les mélanges ont été obtenus à l'aide d'une simple règle de mélange linéaire :

$$Y_{mix} = \sum_{i=1}^n Y_i x_i \quad (38)$$

où Y représente les paramètres α , B et L . Aucun paramètre binaire n'a été optimisé, en raison de la similarité structurale des liquides ioniques étudiés. L'accord entre les données expérimentales et les prédictions est globalement bon. L'écart le plus important a été observé pour le mélange le plus asymétrique ($[C_2\text{mim}][\text{BF}_4] + [C_6\text{mim}][\text{BF}_4]$), particulièrement à basse température.

Dans le cas de Sun *et al.* [191], le modèle a été appliqué à 7 systèmes binaires à ion commun et à 3 systèmes ternaires réciproques avec deux cations et deux anions, qui ont été traités comme des mélanges binaires. Les paramètres FVT pour les mélanges binaires sont obtenus de la façon suivante :

$$\alpha_{mix} = \sum_j \sum_i x_i x_j \alpha_{ij} \quad (39)$$

$$\text{avec } \alpha_{ij} = (1 - k_\alpha)(\alpha_i \alpha_j)^{0.5}$$

$$L_{mix} = \sum_i x_i L_i \quad (40)$$

$$B_{mix} = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{B_i}} \quad (41)$$

La viscosité des mélanges a d'abord été décrite en posant $k_a=0$. La prédiction dans la plupart des cas est acceptable avec un ARD inférieur à 6 % pour les systèmes à ion commun, à l'exception des systèmes pour lesquels les deux anions ($[C_4mim][NTf_2] + [C_4mim][PF_6]$: 15.46 %) ou les deux cations ($[C_4mim][BF_4] + [C_4py][BF_4]$) sont de taille ou de nature différentes. Des écarts beaucoup plus importants ont été observés pour les systèmes ternaires réciproques (AARD proche de 20 %); ce qui pourrait être dû à une dépendance en composition non adaptée pour ces mélanges.

Pour mieux décrire ces systèmes, le paramètre k_a a été optimisé ce qui diminue le AARD à environ 7 % pour ces derniers.

Dans tous les cas étudiés, la densité du mélange a été estimée avec l'équation d'état de type SAFT en appliquant les lois de mélange de Lorentz-Berthelot pour les paramètres de l'équation d'état.

2.3.3.3 Théorie de la friction (Friction Theory)

Quinones-Cisneros [194] a exprimé la viscosité résiduelle η_f (équation (36)) par une approche mécanique. Le fluide est composé de plusieurs couches glissant les unes par rapport aux autres lorsqu'il est soumis à une contrainte de cisaillement. La viscosité est définie à partir de la loi de viscosité de Newton et la loi de friction de Amontons-Coulomb est appliquée afin d'obtenir une relation analytique entre la contrainte de cisaillement τ et la contrainte normale σ .

$$\tau = \mu_k \sigma \quad (42)$$

σ est supposée égale à la pression totale isotrope dans le fluide qui est décomposée en deux contributions : une attractive et une répulsive. À partir d'un développement de Taylor d'ordre 2 de la contrainte de cisaillement en fonction des différentes contributions de la pression, on obtient :

$$\eta_f = K_{aa}P_a^2 + K_{rr}P_r^2 + K_aP_a + K_rP_r \quad (43)$$

Les coefficients de friction K_i et K_{ii} dépendent des propriétés critiques du fluide et, dans le cas d'un fluide Newtonien, ne sont fonction que de la température. En général, ces fonctions sont des combinaisons linéaires d'exponentielles. Le nombre de paramètres ajustables du modèle utilisé est fortement dépendant de la forme choisie pour décrire la dépendance en température des coefficients de friction.

Les pressions attractive et répulsive sont calculées à partir d'une équation d'état.

Au mieux de notre connaissance, Shen *et al.* [190] ont été les premiers à appliquer la théorie de la friction à 9 liquides ioniques et à leurs mélanges avec le CO₂. Les dépendances en température des termes de friction de 1^{er} et 2nd ordre sont données par les équations (44) et (45), respectivement :

$$\kappa_x = T^* (a_0 + \sum_{i=1}^2 a_i (\exp(T^{*i}) - 1)) \quad (44)$$

$$\kappa_{xx} = T^{*3} (b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i (\exp(T^{*i}) - 1)) \quad (45)$$

Où T^* est l'inverse T_c/T de la température réduite. Un modèle avec 12 paramètres ajustables est obtenu et les différentes contributions de la pression sont calculées avec ePC-SAFT.

Abolala *et al.* [192] ont effectué un travail analogue à celui décrit précédemment en remplaçant la théorie du volume libre par la théorie de la friction. Les pressions répulsive et attractive sont estimées à partir des équations d'état SAFT.

Les auteurs ont fait l'approximation que, à haute pression, les forces répulsives à courte portée prévalent sur les forces d'attraction à longue portée, puisque la distance intermoléculaire diminue. Le terme attractif du second ordre est donc négligé; ce qui diminue le nombre de paramètres ajustables. Les termes du premier ordre sont donnés par :

$$K_x = \frac{1}{P_c} \sum_{i=1}^2 a_i \left(\exp(i(T^* - 1)) + (1 - i) \right) \quad (46)$$

Le terme du second ordre répulsif est donné par :

$$K_{rr} = \frac{1}{P_c^2} c_2 (\exp(4T^*) - 1) \quad (47)$$

Où P_c est la pression critique. Le modèle obtenu requiert 5 paramètres ajustables. Singulièrement, la performance du modèle est moindre que celles rapportées pour les autres modèles. La différence est flagrante à haute pression pour les courbes de viscosité isothermes à basse température. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que l'équation d'état a été utilisée pour calculer la pression du liquide au lieu de la densité, grandeur pour laquelle les paramètres de l'équation d'état ont été dérivés. L'écart n'est cependant pas substantiel (AARD d'environ 5 % au lieu de 4 % ou 2 % pour FVT et MYS respectivement).

Haghighbakhsh *et al.* [193] ont obtenu globalement une meilleure corrélation avec FT (AARD de 2.37 % avec l'équation PC-SAFT). Il faut noter que la dépendance en température des coefficients de friction est plus complexe que celle de Abolala *et al.* et que le terme d'attraction du second ordre n'est pas négligé; ce qui donne donc un modèle à 12 paramètres ajustables pour un liquide ionique pur.

$$K_x = \frac{1}{P_c} \sum_{i=1}^3 a_i (\exp(i(T^* - 1)) - 1) \quad (48)$$

$$K_{xx} = \frac{1}{P_c^2} \sum_{i=2}^4 b_i (\exp(iT^*) - 1) \quad (49)$$

Les auteurs ont remarqué de façon quasi-systématique une capacité moindre du modèle FT à reproduire les viscosités élevées à haute pression.

Macias-Salinas [195] a développé un modèle de viscosité basé sur la théorie de la friction en parallèle de celui développé à partir de la théorie d'Eyring [178]. La contribution du terme d'attraction du second ordre dans le calcul de la viscosité résiduelle a été négligée et les expressions des coefficients de frictions ont été simplifiées afin de réduire le nombre de paramètres ajustables à 6.

$$K_x = \frac{1}{P_c} \sum_{i=1}^2 a_i \exp(2^i T^*) \quad (50)$$

$$K_{xx} = \frac{1}{P_c^2} \sum_{i=2}^3 b_i \exp(2^i T^*) \quad (51)$$

Macias-Salinas a comparé ces dernières expressions avec d'autres expressions des coefficients de friction; ce qui donne deux autres modèles à 8 et 9 paramètres ajustables pour un liquide pur.

Les pressions attractive et répulsive sont calculées au moyen de deux équations d'état cubiques simples du type van der Waals. En tout, 6 modèles différents ont été testés sur 10 liquides ioniques différents de type $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ et $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Ces résultats ont été aussi comparés avec ceux des autres modèles rapportés dans la littérature. Globalement, l'approche à 6 paramètres donne des résultats comparables aux approches comportant plus de paramètres ajustables. Dans ce cas, le choix de l'équation d'état pour estimer les pressions influe peu sur les résultats obtenus.

De manière générale, tous les modèles ont tendance à sous-estimer la viscosité à haute pression et/ou à basse température. Néanmoins, cela pourrait être aussi dû à la dispersion des mesures expérimentales pour les viscosités élevées, plutôt qu'à une faiblesse inhérente du modèle. De nombreuses difficultés liées à la méthode d'optimisation des paramètres ont été rapportées et sont dues à la corrélation entre les paramètres et leur dégénérescence [189].

2.3.3.4 Formalisme des sphères dures et Théorie d'Enskog Modifiée

L'application de la théorie cinétique des gaz pour le calcul des coefficients de transport à partir des équations de Boltzmann est valide et rigoureuse pour les gaz dilués. Pour les gaz denses et les liquides, la dimension des molécules n'est plus négligeable devant la distance intermoléculaire et des collisions multi-corps doivent être prises en considération. Enskog a proposé des modifications *ad hoc* à la théorie [196] afin de prendre en compte des effets de transfert d'énergie collisionnel et un changement de la fréquence de collisions qui est modifiée par un facteur Y . Il a montré que, pour un gaz dense de sphères dures, la viscosité est donnée par :

$$\eta = \eta_0 b_0 \rho \left(\frac{1}{y} + 0.80 + 0.761y \right) \quad (52)$$

$$\text{où } y = Y b_0 \rho$$

Le paramètre adimensionnel y est lié à l'équation d'état de sphère dure du fluide via le facteur de compressibilité Z :

$$y = Z - 1 \quad (53)$$

η et η_0 désignent respectivement la viscosité du fluide de sphères dures et la viscosité d'un gaz dilué.

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \quad (54)$$

où σ est le diamètre effectif de collision de la sphère dure.

$$\eta_0 = \frac{5}{16\pi\sigma^2} (\pi M k_B T)^{\frac{1}{2}} \quad (55)$$

Cette approche n'est valide que pour un fluide de sphères dures et ne s'applique pas pour des molécules non-sphériques.

Chandler [197] a montré que la viscosité de tels fluides qu'il appellera fluides de sphères dures rugueuses RHS (« *Rough Hard-sphere* ») est reliée par un facteur de proportionnalité à la viscosité des fluides de sphères dures lisses SHS (« *Smooth Hard-Sphere* ») calculée par la théorie d'Enskog et une correction calculée par dynamique moléculaire.

$$\eta_{exp} = R_\eta \eta_{SHS} \quad (56)$$

R_η est appelé « facteur de rugosité » et permet de tenir compte de la forme non-sphérique des molécules et du couplage des modes de translation et de rotation.

Une procédure de corrélation proposée par Assael *et al.* [198-203] consiste à déterminer la viscosité réduite définie par :

$$\eta^* = \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) \left(\frac{V_m}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (57)$$

V_m désigne le volume molaire et V_0 représente le volume molaire du liquide de sphères dures compact.

$$V_0 = \frac{N_A \sigma^3}{\sqrt{2}} \quad (58)$$

En remplaçant les équation (55) et (58) dans l'équation (57) on obtient :

$$\eta^* = 6.035 \times 10^8 \frac{1}{\sqrt{MRT}} \eta (V_m)^{\frac{2}{3}} \quad (59)$$

La viscosité réduite serait une fonction universelle du volume réduit :

$$\log_{10} \left(\frac{\eta^*}{R_\eta} \right) = \log_{10}(\eta_{SHS}^*) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta_i} V_r^{-i} \quad (60)$$

où $V_r = \frac{V_m}{V_0}$

Les coefficients empiriques a_{η_i} de l'équation (60) ont originellement été dérivés par Assael *et al.* à partir des données de viscosité pour des fluides à faible viscosité ($\eta^* < 50$). Une extension pour les hydrocarbures plus visqueux ($\eta^* < 2000$) a été proposée par Ciotta *et al.* [204].

La procédure d'obtention des paramètres R_η et V_0 consiste à superposer la courbe $\log_{10}(\eta_{SHS}^*) - \log_{10}(V_m/V_0)$ obtenue à partir de l'équation universelle et la courbe $\log_{10}(\eta) - \log_{10}(V_m)$ obtenue à partir des données expérimentales de viscosité. Les valeurs de R_η et V_0 sont obtenues graphiquement à partir des translations verticales ($\pm \log_{10}(R_\eta)$) et horizontales ($\pm \log_{10}(V_0)$) nécessaires à effectuer afin de permettre une superposition des deux courbes.

V_0 dépend de la température; ce qui est cohérent avec la variation du diamètre effectif de collision de la sphère dure avec la température. Le coefficient de rugosité R_η est une constante indépendante de la température pour les molécules pseudo-sphériques.

2.3.3.4.1 Liquides purs

La procédure de corrélation développée par Assael *et al.* au début des années 90 pour divers composés organiques a été testée en 2014 par Gaciño *et al.* pour 19 liquides ioniques purs de type imidazolium, pyrrolidinium et phosphonium [205]. La relation entre le volume molaire V_0 caractéristique et la température est donnée par :

$$V_0 = V_{298.15K} \sum_{i=0}^2 d_i \left(\frac{T(K)}{298.15} \right)^i \quad (61)$$

$T(K)$ est la température absolue, et $V_{298.15K}$ représente le volume molaire à 298.15 K. Les constantes d_i sont des paramètres ajustables. Le modèle obtenu est donc un modèle à 4 paramètres (d_0 , d_1 , d_2 , et R_η) qui décrit bien la viscosité des liquides ioniques étudiés (AARD de 2.31 %).

Le coefficient de rugosité R_η varie entre 1 et 15 mais aucune tendance en fonction des propriétés des ions n'a été dégagée.

Hossain et Teja [206] ont repris l'approche de Gaciño *et al.* pour 48 liquides ioniques sur une large gamme de température et de pression. La dépendance en température du volume V_0 est linéaire; ce qui réduit le nombre de paramètres ajustables. Deux jeux de paramètres ont été optimisés : un à partir des données de viscosité à pression atmosphérique et l'autre à partir des données de viscosité à haute pression. Ces deux jeux de paramètres sont presque identiques ce qui indique une bonne extrapolation à haute pression.

Les auteurs ont obtenu une corrélation linéaire entre les valeurs des paramètres V_0 et R_η et la masse molaire pour une famille de liquides ioniques à anion commun.

Hosseini *et al.* [207] ont utilisé une approche différente et ont calculé la viscosité des sphères dures lisses à partir de l'équation (62):

$$\eta_{SHS}^* = b_0 \rho \left(\frac{1}{Z-1} + 0.8 + 0.761(Z-1) \right) \quad (62)$$

Z est le facteur de compressibilité donné par l'équation d'état de Carnahan-Starling [208].

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (63)$$

$$\text{où } y = Yb_0\rho$$

La viscosité limite du gaz dilué est donnée par :

$$\eta_0 = \frac{F_\eta \sqrt{m\epsilon}}{\sigma^2} \quad (64)$$

Les facteurs ϵ et σ sont des paramètres de l'équation d'état des sphères dures perturbées PHS (« *Perturbed Hard Sphere* ») appliquée précédemment aux propriétés thermophysiques des liquides ioniques [209]. La densité est calculée à partir de cette équation d'état.

F_η est une fonction de la température adimensionnelle T_r à 3 paramètres ajustables :

$$F_\eta(T_r) = C_1 + C_2 T_r^{-\frac{1}{C_3}} \quad (65)$$

Finalement, le coefficient de rugosité est une fonction universelle de la pression adimensionnelle :

$$R_\eta = \exp(6.4 \times 10^{-4}(P_r - 1)) \quad (66)$$

$$P_r = \frac{P}{0.1 \text{ (MPa)}}$$

La viscosité a été corrélée de manière acceptable pour 17 liquides ioniques (AARD = 3.67 %). Les écarts les plus importants sont observés à haute pression.

Akbari *et al.* [210] ont repris la même approche en appliquant l'équation d'état PHTS (« *Perturbed Hard Trimer sphere* ») ce qui modifie le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{1 + 1.056y + 1.6539y^2 - 0.3262y^3}{(1 - y)^3(1 + 0.056y + 0.5979y^2 + 0.3076y^3)} \quad (67)$$

Une autre expression a été proposée pour le facteur F_η :

$$F_\eta = C_1 + C_2 T_r + C_3 T_r^3 \quad (68)$$

Globalement, l'AARD obtenu pour 18 liquides ioniques purs est de 6.06 %.

Il faut noter qu'il y avait une erreur dans le manuscrit de Hosseini *et al.* et qu'un erratum [211] n'a été publié qu'un an après la publication de l'article de Akbari *et al.* qui auraient repris telles quelles les expressions erronées.

2.3.3.4.2 Mélanges binaires

Hosseini *et al.* [207] ont étendu leur méthode à un mélange binaire de sphères dures en appliquant les lois de mélange suivantes :

$$\log(\eta_0^{RHS})_{mix} = x_1 \log(R_\eta \eta_{01}) + x_2 \log(R_\eta \eta_{02}) \quad (69)$$

$$Z_{mix} = \frac{(1 + y_{mix} + y_{mix}^2) - 3y_{mix} \left(\frac{(b_1 - b_2)^2 \sqrt{x_1 x_2}}{b_1 b_2} \right) - b_{12} y_{mix}^3}{(1 - y_{mix})^3} \quad (70)$$

y_{mix} et b_{12} sont donnés par les équations suivantes :

$$y_{mix} = \frac{\rho}{4} \sum_i^2 x_i b_i(T) \quad (71)$$

$$b_{12} = \frac{1}{8} \left(b_1^{\frac{1}{3}} + b_2^{\frac{1}{3}} \right)^3 (1 - k_{12})$$

où k_{12} est un paramètre binaire ajustable.

Cette approche n'a été testée que pour un seul un mélange binaire de liquides ioniques $[C_4mim][PF_6]$ + $[C_4mim][BF_4]$ mesuré par Navia *et al.* [80] . Une bonne capacité prédictive a été obtenue (AARD = 2.28 % avec $k_{12}=0$).

2.3.3.5 Concept de similitude géométrique

La similitude entre les courbes isothermes P- ρ et P- η pour le CO_2 a d'abord été remarquée par Phillips [172]. Ce dernier en a conclu que, si les isothermes pression-densité et pression-viscosité étaient similaires, alors la viscosité pourrait être décrite avec une équation de la même forme que l'équation d'état ρPT pouvant décrire cette même substance; la densité y serait simplement remplacée par la viscosité.

L'application de ce concept, dit de similitude géométrique, à la viscosité des hydrocarbures et des gaz a été développée particulièrement dans le domaine pétrolier. Les liquides ioniques ont été très peu considérés.

2.3.3.5.1 Liquides purs

À notre connaissance, la seule approche existant à ce jour est celle de Valderrama *et al.* [212, 213]. Ces derniers ont proposé d'appliquer l'équation d'état généralisée de Valderrama-Patel-Teja ayant été appliquée avec succès à la modélisation des fluides de réservoir.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (72)$$

Dans cette équation P est la pression, v désigne le volume molaire, $\alpha(T)$ est une fonction de la température et R représente la constante des gaz parfaits. a_c , b et c sont des paramètres caractéristiques dépendant des propriétés critiques de la substance étudiée.

$$\begin{aligned} a &= (\phi_0 + \phi_1 Z_c) \frac{RT_c^2}{P_c} \\ b &= (\beta_0 + \beta_1 Z_c) \frac{RT_c^2}{P_c} \\ c &= (\gamma_0 + \gamma_1 Z_c) \frac{RT_c^2}{P_c} \end{aligned} \quad (73)$$

Où ϕ_0 , ϕ_1 , β_0 , β_1 , γ_0 , γ_1 sont des paramètres ajustables, et Z_c , T_c et P_c , désignent le facteur de compressibilité critique, la température critique et la pression critique, respectivement.

L'équation (72) a été réécrite pour décrire la viscosité du fluide :

$$P = \frac{R^* T \eta}{M - b^* \eta} - \frac{a_c^* \alpha(T) \eta^2}{M^2 + M \eta (b^* + c^*) - c^* b^* \eta^2} \quad (74)$$

Pour calculer la viscosité, cette équation peut être résolue par une méthode numérique ou en utilisant la solution analytique de Cardano [214]. C'est cette dernière qui a été utilisée par les auteurs.

Une analyse dimensionnelle permet de voir que R^* est une constante différente de la constante des gaz parfaits. De plus, a_c^* , b^* , c^* sont de nouvelles fonctions analogues à celles de l'équation (73) et sont constants pour tous les liquides ioniques.

La forme de $\alpha(T)$ est donnée par une fonction exponentielle à deux paramètres ajustables :

$$\alpha(T) = \exp\left(H_1 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{H_2}\right) \quad (75)$$

Les auteurs, après avoir remarqué que le paramètre H_2 varie peu pour différents liquides ioniques, ont fixé ce paramètre afin de réduire le nombre de paramètres ajustables. Le modèle obtenu à un paramètre ajustable corrèle la viscosité de manière acceptable (AAD de 5.63 %). Il s'agit d'un bon compromis compte tenu du nombre réduit de paramètres nécessaires. Comme pour les autres approches susmentionnées, la difficulté réside dans la corrélation des viscosités élevées.

2.3.3.5.2 Mélanges binaires

L'extension du modèle de viscosité de Valderrama *et al.* [213] aux mélanges binaires se fait à partir des règles de mélange de van der Waals :

$$a_{c_{mix}}^* = \sum_{i=1}^2 x_i^2 a_{c_i}^* - \sum_{j \neq i} \sum_i x_i x_j \sqrt{a_{c_i}^* a_{c_j}^*} (1 - \lambda_{ij}) \quad (76)$$

$$b_{mix}^* = \sum_{i=1}^2 x_i^2 b_i^* \quad (77)$$

$$c_{mix}^* = \sum_{i=1}^2 x_i^2 c_i^* \quad (78)$$

Dans l'équation (76) le paramètre λ_{ij} est un paramètre binaire ajustable. Dans la plupart des cas, lorsque ce paramètre est nécessaire pour certains systèmes, des déviations absolues moyennes supérieures à 50 % seraient observées en son absence (i.e. lorsque λ_{12} est fixé à 0). Bien que les erreurs de prédiction semblent être principalement dues à des divergences entre les données de viscosité pour les composés purs provenant de différentes sources, une analyse statistique effectuée par les auteurs a montré que l'erreur, non corrigée par l'ajustement du paramètre binaire λ_{12} , est plus

importante pour les basses températures. Il aurait été cependant plus intéressant d'évaluer la capacité prédictive du modèle en utilisant des ensembles de données expérimentales homogènes pour un même mélange binaire.

CHAPITRE 3 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le but du projet est d'avoir des données de viscosité de qualité, obtenues dans les mêmes conditions sur la plus grande gamme de température et de composition possible. La difficulté associée à la création de bases de données de bonne qualité pour la modélisation des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques n'est pas seulement la rareté des données dans la littérature, mais aussi l'écart substantiel entre les mesures issues de différents laboratoires. Cela est dû principalement à la pureté de l'échantillon et à la méthodologie utilisée. C'est le cas pour la viscosité, la densité, et la température de fusion [130, 215].

Premièrement, la pureté des échantillons doit être évaluée. Comme le liquide ionique peut être plus ou moins hygroscopique selon la nature de l'anion, la teneur en eau doit être mesurée et contrôlée pendant toutes les expériences. L'effet des impuretés sur les propriétés mesurées des liquides ioniques est discuté dans la section 3.1.

Deuxièmement, la connaissance de la plage d'existence de la phase liquide est cruciale afin d'effectuer des mesures sur la gamme de température la plus large possible. Les mélanges, de fraction molaire comprise entre 0 et 1, sont préparés et leur température du liquidus est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). D'autres techniques de détermination du liquidus ayant été effectuées sur certains échantillons biphasiques et solides seront également présentées à la sous-section 3.2.2.

Finalement, le choix de l'appareil de mesure de la viscosité et les autres précautions à prendre sont présentés à la section 3.3. Quelques appareils utilisés dans ce projet seront décrits succinctement.

3.1 Influence des impuretés sur les propriétés physico-chimiques

Il est connu que la présence d'impuretés a un impact sur les propriétés physico-chimiques d'un composé. Par exemple, la dépression du point de fusion d'un composé pur due à la présence d'une impureté lorsqu'il n'y a pas de solubilité à l'état solide et lorsque la phase liquide est supposée idéale est donnée par la relation suivante :

$$\Delta T = T - T_f = T_f \frac{RT}{\Delta H_{fusion}^o} \ln (1 - x_{impureté}) \quad (79)$$

où ΔT est la diminution de la température de fusion, ΔH_{fusion}^o et T_f désignent l'enthalpie de fusion et la température de fusion du composé pur, et $x_{impureté}$ représente la fraction molaire de l'impureté.

Seddon, Stark et Torres ont été les premiers à montrer l'influence de la présence d'eau absorbée, des chlorures et autres solvants résiduels sur la densité et la viscosité des liquides ioniques de type $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ou $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ [126]. Tous les solvants moléculaires étudiés, dont l'eau, diminuent la viscosité des liquides ioniques de la même manière, indépendamment de leur polarité :

$$\eta = \eta_{pure} \exp\left(-\frac{x_{cs}}{a}\right) \quad (80)$$

où η_{pure} représente la viscosité du liquide ionique non contaminé, x_{cs} est la fraction molaire du cosolvant moléculaire résiduel et a désigne une constante positive caractéristique du liquide ionique étudié.

À titre indicatif : pour 1000 ppm soit 0.1 %_{massique} d'eau cela représente environ 10 % d'erreur relative sur la viscosité mesurée pour $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ($a=0.19$). L'absorption d'une telle quantité d'eau par exposition à l'air ambiant se fait en moins d'une heure.

La présence d'eau influe de façon moins drastique sur la densité des liquides ioniques qui diminue de façon linéaire avec la fraction massique d'eau.

Des précautions doivent donc être prises afin d'éviter au mieux la contamination : les composés doivent être séchés *in vacuo* puis être stockés et manipulés dans une boîte à gants à atmosphère sèche. Par-dessus tout, la teneur en eau des échantillons doit être mesurée et rapportée idéalement avant et après les mesures de viscosité et/ou de densité. Elle est généralement déterminée par un titrage de Karl-Fischer, dont le principe sera détaillé plus bas.

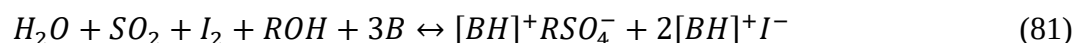
D'autres études portant sur l'influence de la présence d'eau sur la viscosité et la densité des liquides ioniques de type imidazolium ont été faites et ont permis de développer des corrélations permettant de calculer la propriété du composé pur à partir de sa valeur pour le composé saturé en eau et de la teneur en eau mesurée [123, 125], de mettre en évidence des tendances structurales [216] ou d'acquérir une compréhension plus approfondie du point de vue moléculaire des effets dynamiques

et structuraux liés à la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination des ions dans le liquide ionique [127].

La pureté des liquides ioniques est en général déterminée par spectroscopie ^1H RMN et ^{13}C RMN qui est une technique permettant de détecter les impuretés à faible concentration. La présence de l'ion chlorure peut être aussi indiquée par spectroscopie ^1H RMN dans le cas des liquides ioniques de type imidazolium car cet ion augmente le déplacement chimique du proton du C2 [126]. La meilleure façon de détecter les ions chlorure de façon quantitative est par potentiométrie avec une électrode sélective, ou par titrage Volhard. Pour les anions fluorés tels que l'hexafluorophosphate PF_6 , les spectroscopies ^{31}P RMN et ^{19}F RMN permettent de vérifier que l'anion ne s'est pas décomposé.

3.1.1 Titrage de Karl-Fischer

Le titrage de Karl-Fischer est une méthode de référence pour la détermination de la teneur en eau de l'ordre du ppm dans des échantillons. Elle est rapide, précise et sélective. Elle se base sur la réaction de Bensen en présence d'un alcool ROH et d'une base neutre B :



Il existe deux méthodes de titrage : volumétrique ou coulométrique. Cette dernière est préconisée pour les mesures de routine de la teneur en eau à l'état de traces.

Dans la méthode coulométrique, le diiode est généré *in situ* au niveau d'une anode de platine par oxydation des ions iodures formés. L'équivalence est détectée par ampérométrie lors de la formation d'un excès de diiode. À partir de l'intensité du courant et de la durée de la réaction, la quantité d'eau consommée peut être calculée.

3.1.2 Spectroscopie RMN

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire est une méthode puissante pour la détermination de la structure des molécules organiques.

Son principe est basé sur le *splitting* des niveaux d'énergie des noyaux de spin non nul (tels que ^{13}C , ^1H ...) par application d'un champ magnétique. L'écart séparant ces différents états énergétiques est de l'ordre du centième de joules par mole. Pour passer d'un état à un autre chaque

noyau absorbe un photon dont la fréquence (i.e. l'énergie) correspond à celles des ondes radios dans le spectre électromagnétique. La fréquence d'absorption d'un élément dépend de la force du champ magnétique appliqué mais aussi de son environnement chimique; ce qui permet de distinguer différents éléments situés à différentes positions au sein de la molécule.

Un spectre RMN donne en axe des abscisses la différence de la fréquence d'absorption (on parle de déplacement chimique) d'un noyau par rapport à celle d'une référence donnée. En ordonnée, on représente l'intensité de l'absorption, directement liée au nombre d'atomes absorbant à cette fréquence.

La spectroscopie ^1H RMN qui est la plus utilisée donne aussi des informations supplémentaires sur le nombre de protons vicinaux d'un proton donné en raison du couplage spin-spin ayant lieu entre les protons séparés par moins de trois liaisons chimiques.

De plus, les effets inductifs dus à la présence d'éléments électronégatifs et de délocalisation électronique permettent de faire la distinction entre plusieurs isomères.

Cette technique est assez sensible à la présence d'impuretés. Les pics caractéristiques des solvants moléculaires permettent de détecter qualitativement et quantitativement la présence d'impuretés et d'identifier ces dernières.

3.2 Détermination du diagramme de phase

Comme il a été mentionné précédemment, la majorité des mesures de viscosité pour des mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques sont limitées en température et en composition car la courbe du liquidus (i.e. la température à laquelle le premier cristal se forme lors d'un refroidissement) n'est pas connue.

Il y a relativement peu de mesures de diagrammes de phases rapportées dans la littérature. Dans certains cas, de nombreux phénomènes de surfusion et de polymorphisme surviennent; ce qui complique l'interprétation des données obtenues, particulièrement pour les mélanges.

Un bon nombre de liquides ioniques purs ne présentent pas de phase cristalline stable et seule leur vitrification est observée. C'est souvent le cas lorsque les ions sont particulièrement asymétriques et volumineux; ce qui a tendance à « frustrer » l'empilement cristallin.

Les phénomènes de surfusion sont fréquents pour les liquides dont la viscosité augmente trop rapidement à basse température : les molécules ne peuvent se réarranger suffisamment rapidement pour former une structure cristalline pendant la durée de la mesure [217].

Même lorsque la température de fusion est mesurée, il y a souvent un écart entre les valeurs rapportées par les différents auteurs. La présence non rapportée d'impuretés, comme expliqué plus haut, est un facteur possible, mais pas le seul : différents polymorphes d'une même substance peuvent se former selon la méthodologie et l'appareillage utilisé (DSC, calorimétrie adiabatique...), chacun d'entre eux ayant une température de fusion et une enthalpie de fusion différentes. À titre d'exemple : le $[C_4mim][PF_6]$, est un des composés les plus étudiés et au moins 6 allotropes différents ont été identifiés parmi lesquels deux pouvant exister à haute température et dont la formation dépend de l'historique thermique [218].

Une attention suffisante doit donc être accordée à l'obtention et à l'interprétation des données, car il pourrait être facile d'obtenir différents allotropes.

Dans les mélanges, les conséquences des phénomènes cités plus haut sont importantes. Il est mentionné que les phénomènes de surfusion sont exacerbés dans le mélange et, par conséquent, les transformations eutectiques et de fusion ne sont pas toujours observées [51, 67, 69, 70] .

Le polymorphisme présent dans les composés purs peut conduire à la formation de phases et de composés intermédiaires dans les mélanges [219]; ce qui peut complexifier l'interprétation des mesures calorimétriques si elles ne sont pas couplées avec des études structurales (microscopie optique, Diffraction des rayons X...).

3.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant de détecter les événements thermiques tels que le changement de phase, la déshydratation, les réactions chimiques et la décomposition et de mesurer leur changement d'enthalpie associé. Cette méthode est principalement utilisée pour la détermination de diagramme de phase ou de schéma de décomposition d'une substance ou d'un mélange.

La DSC mesure la quantité de chaleur libérée ou absorbée par un échantillon avec l'augmentation ou la diminution uniforme et contrôlée de la température. L'appareil comprend deux chambres :

l'une contient l'échantillon étudié et l'autre une référence inerte. Les deux chambres sont soumises au même cycle de chauffage et/ou de refroidissement.

Selon le type d'appareil (Figure 3.1) on mesure: la différence de température entre l'échantillon étudié et la référence par l'utilisation de thermocouples (DSC à flux de chaleur) ou de capteurs de flux de chaleur thermopiles (DSC Tian-Calvet 3D) ou bien la puissance électrique nécessaire pour maintenir les deux échantillons à la même température (DSC à compensation de puissance).

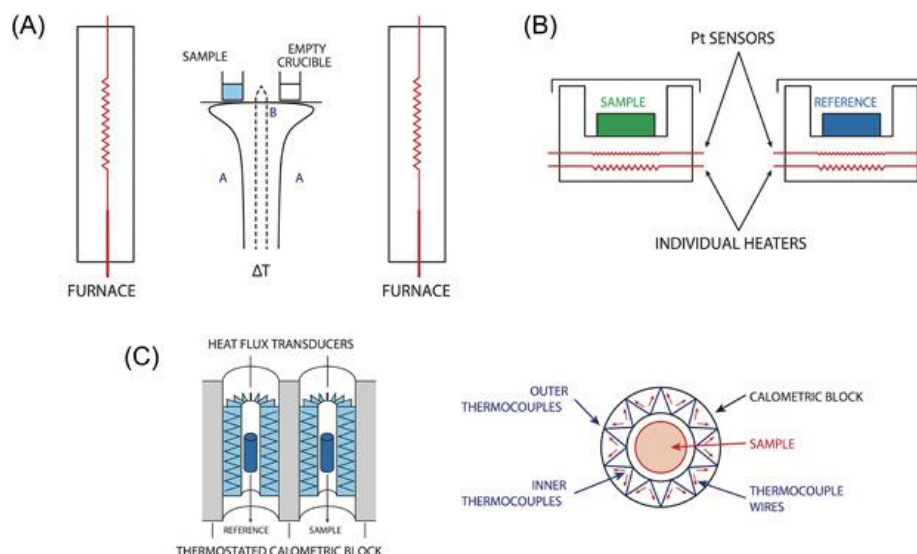


Figure 3.1 Différents types de DSC : à flux de chaleur (A) ; à compensation de puissance (B) ; Tian-Calvet (C) Reproduit avec autorisation de [220] Copyright© (2018) John Wiley and Sons

On obtient alors un thermogramme donnant la quantité de chaleur absorbée ou émise en fonction de la température.

L'accident thermique est représenté sous la forme d'un pic dont l'aire A est proportionnelle à l'enthalpie spécifique Δh et à la masse m de l'échantillon :

$$A = m \cdot \frac{\Delta h}{\Lambda(T)} \quad (82)$$

$\Lambda(T)$ est une fonction de sensibilité de l'instrument, qui doit être déterminée par calibration avec des standards de masse, morphologie et températures caractéristiques similaires à celles des composés étudiés afin de réduire les erreurs dues principalement aux pertes de chaleurs parasites [220].

La netteté des signaux obtenus dépend aussi de la vitesse de chauffe et de refroidissement. Dans le cas des liquides ioniques qui ont tendance à présenter des retards à la cristallisation il est recommandé d'utiliser des vitesses de chauffage assez basses (autour de 2 K/min).

La calorimétrie différentielle à balayage, couplée à d'autres techniques appropriées, permet d'identifier des réactions chimiques, des schémas de décomposition (analyse des gaz émis, thermogravimétrie) et des transitions de phases (diffraction des rayons X, microscopie optique et électronique).

3.2.2 Méthodes visuelles

En plus de la détermination du diagramme de phases par analyse thermique, des méthodes visuelles plus simples et plus rapides, peuvent être utilisées pour la détermination de la température du liquidus d'échantillons.

Ces méthodes, inspirées des protocoles décrits dans les pharmacopées pour la détermination des températures de fusion de composés pharmaceutiques, sont utilisées pour les mélanges de substances organiques par d'autres auteurs [221, 222]. Elles donnent des résultats acceptables avec des erreurs typiquement d'environ 2 K.

La méthode standard de détermination des températures de fusion selon les pharmacopées internationales est l'utilisation de capillaires. Elle est principalement utilisée pour la détermination de la pureté et l'identification de substances pharmaceutiques.

L'échantillon solide sous forme de poudre sèche homogène est introduit dans un tube capillaire en verre qui est ensuite placé dans un bain d'huile ou un bloc thermique métallique puis chauffé à vitesse constante jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement fondu.

Le point « *onset* » ou point d'affaissement, défini par l'USP (« *United State Pharmacopeia* ») comme la température à laquelle on observe l'affaissement définitif de la colonne de la substance analysée sur le côté du tube, et le point clair, qui est défini comme la température à laquelle l'échantillon est entièrement liquide, sont ensuite enregistrés et définissent l'intervalle de fusion. Le point clair est utilisé pour rapporter la température de fusion. Ces températures peuvent être obtenues par observation visuelle bien que la plupart des appareils modernes soient équipés d'un système de détection et de traitement digital de l'image en se basant sur les différences de propriétés optiques (absorption, réflexion) entre les échantillons liquide et solide.

Il faut noter que la température enregistrée n'est pas celle de l'échantillon lui-même mais celle à l'emplacement du thermomètre : la température à laquelle le point clair est détecté est supérieure à celle de la température thermodynamique de fusion. Par conséquent, la vitesse de montée en régime de l'appareil de chauffage a un effet sur le point de fusion enregistré car le transfert de chaleur vers l'échantillon n'augmente pas proportionnellement à la vitesse de chauffage. Des corrections thermodynamiques sont donc appliquées pour tenir compte de la vitesse de chauffage.

Si cette correction n'est pas faite, cette méthode tend à surestimer la température du liquidus.

Dans ce travail (Chapitre 5), la méthode du capillaire a été utilisée pour des échantillons solides et secs. Lorsque l'échantillon est sous forme de pâte ou de cire, une autre méthode est utilisée : le chauffage graduel (1 K/min) de l'échantillon dans un bain d'huile sous agitation dans un flacon fermé. Une liquéfaction progressive de la substance se produit et la température à laquelle la substance est parfaitement claire est notée comme étant la température du liquidus. La précision de cette méthode dépend du montage expérimental et de la quantité d'échantillon utilisée.

Bien qu'elles ne soient pas adaptées à des fins de modélisation thermodynamique, les méthodes visuelles, simples à mettre en œuvre, permettent de gagner du temps pour une détermination de la température du liquidus pour, entre autres, des mesures de propriétés devant être réalisées pour la phase liquide.

3.3 Mesure de la viscosité

Outre les problèmes liés aux impuretés, le choix de l'appareil peut également influencer la viscosité mesurée. Les liquides ioniques sont fondamentalement des sels fondus et la mesure des propriétés physico-chimiques de ces derniers nécessite l'adaptation des méthodes de mesure en raison de leur nature coulombienne : les modèles physiques et les solutions mathématiques spécifiques aux instruments de mesures peuvent ne pas être adaptés en raison des différents mécanismes de transport en milieu ionique [130]. Contrairement aux sels fondus, les liquides ioniques ont une viscosité s'étendant sur une gamme relativement large et pouvant être très élevée (autour de 10 Pa.s); ce qui nécessiterait une référence appropriée pour la calibration des appareils.

Un projet sur le développement de systèmes normalisés pour les liquides ioniques et les mélanges de liquides ioniques a été mené de 2003 à 2009 par l'IUPAC afin de recommander un liquide ionique de référence pour les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques [223]. Le liquide

ionique $[C_6mim][NTf_2]$ a été choisi et des valeurs pour sa viscosité ont été recommandées [224, 225]. Ces dernières ont été déterminées par régression avec la méthode des moindres-carrés pondérés appliquée aux données obtenues par un viscosimètre vibrant, Stabinger, un capillaire d'Ubbelohde, et d'Ostwald.

$$\ln \eta = -13.941 + \frac{6721.88}{T} - \frac{2.24584 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{3.70941 \cdot 10^8}{T^3} \quad (83)$$

Dans l'équation (83) : η est en Pa.s et T en K. Le domaine de validité de ces valeurs de viscosité est situé entre 258 et 433 K. L'incertitude relative globale sur la viscosité est de 2% entre 298.15 K et 370 K, et elle augmente à 5 % en dehors de cet intervalle de température.

Tous les appareils utilisés dans le cadre de ce projet donnent des valeurs de viscosité comparables avec celles obtenues avec le viscosimètre vibrant, qui est l'instrument recommandé pour des mesures de haute qualité pour des liquides dont la viscosité est élevée [129, 130, 226].

Cependant, il faut noter que ces recommandations ne sont valides que pour les liquides Newtoniens. Il est connu que les liquides ioniques à longue chaîne alkyle C_n forment des cristaux liquides et sont non-Newtoniens (généralement lorsque $n > 12$) [1]. Mais certains liquides ioniques qui semblent présenter un comportement Newtonien à haute température peuvent devenir rhéofluidifiants à basse température; ce qui semble s'expliquer par la formation d'agrégats qui s'aligneraient dans la même direction que la contrainte de cisaillement [227]. L'apparition du comportement non-Newtonien en refroidissant est rapporté pour un grand nombre de fluides et serait commun à tous les liquides surfondus [228]. Cet effet pourrait donc expliquer la plus grande dispersion des mesures obtenues à basse température si l'appareil utilisé n'est pas approprié, ou si le taux de cisaillement est trop élevé.

Par ailleurs, Moosavi et Daneshvar ont observé un comportement rhéofluidifiant et rhéoépaississant pour $[C_4mim][PF_6]$ et $[C_4mim][NO_3]$, respectivement [229]. Cet effet est très léger : à 25°C, la viscosité augmente ou diminue d'environ 2% lorsque le taux de cisaillement varie sur une gamme de 40 s⁻¹ d'amplitude.

3.3.1 Rhéomètre

Un rhéomètre est un appareil permettant de mesurer les propriétés rhéologiques d'un fluide en réponse à une contrainte. Il existe différents types de rhéomètre en fonction du type d'écoulement sollicité (cisaillement ou élongation) et du régime de déformation.

Dans le cadre de ce projet, l'utilisation du rhéomètre s'est limitée à la détermination de la viscosité à un taux de cisaillement constant. De ce fait, et par souci de concision, nous aborderons uniquement les rhéomètres de cisaillement rotatif qui sont les plus utilisés en laboratoire.

Le fluide à étudier est contenu entre deux pièces coaxiales, une fixée et l'autre mobile. Il existe plusieurs types de géométrie (Figure 3.2). Le couple exercé sur le fluide est mesuré pour une vitesse de rotation fixe ou à l'inverse la contrainte est imposée et le gradient de vitesse est mesuré.

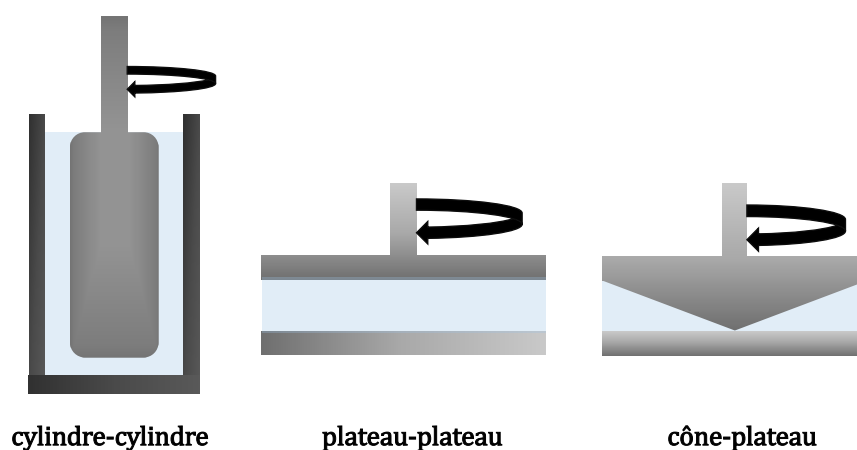


Figure 3.2 Principales géométries des rhéomètres rotatifs.

La viscosité absolue est donnée en fonction du taux de cisaillement par des relations mathématiques dépendant de la géométrie utilisée, du couple et de la vitesse de rotation.

On note que le viscosimètre est un cas particulier de rhéomètre et doit dans certains cas être étalonné avec des substances standard; ce qui limite son utilisation aux fluides Newtoniens [230].

Il faudrait donc idéalement s'assurer que le fluide étudié a bel et bien un comportement Newtonien avant d'utiliser un viscosimètre.

3.3.2 Viscosimètre rotationnel Stabinger

Le viscosimètre Stabinger est basé sur la même géométrie que le viscosimètre de Couette qui est un viscosimètre à cylindres coaxiaux. La viscosité du fluide situé dans l'entrefer y est mesurée à partir du couple nécessaire pour effectuer la rotation du cylindre externe à vitesse constante par rapport à l'autre cylindre, fixe.

Dans le cas du viscosimètre Stabinger, le cylindre externe est dans un bloc de cuivre thermorégulé et le cylindre interne, également appelé rotor, comprend un aimant permanent; ce qui induit des courants de Foucault. Sa faible densité lui permet de flotter; ce qui est avantageux car il supprime les phénomènes de frottement et la nécessité de corrections. Le rotor maintient sa position par les forces centrifuges et une vitesse de rotation constante grâce à l'équilibre entre le couple des courants de Foucault et le couple moteur dû aux contraintes de cisaillement. Ce dernier et la vitesse de rotation sont mesurés sans contact par un capteur à effet Hall. La viscosité est calculée à partir du ratio des vitesses des deux cylindres.

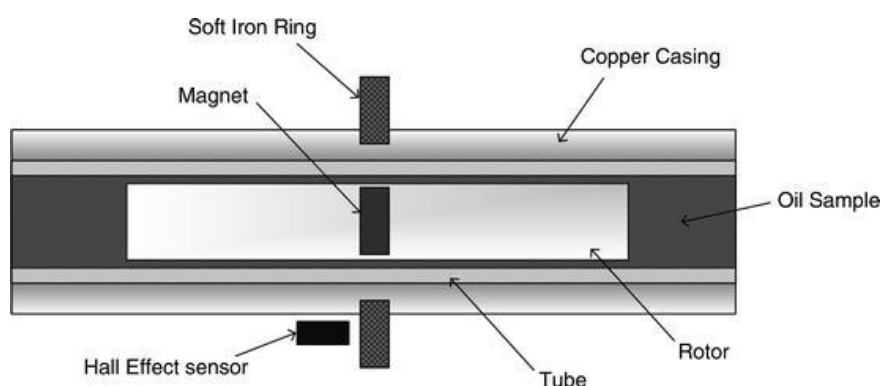


Figure 3.3 Principe de fonctionnement du viscosimètre Stabinger. Reproduit avec autorisation de [231] Copyright © (2013) Springer Nature

Cet appareil, faisant l'objet d'un brevet et commercialisé par Anton Paar GmbH, permet de mesurer et d'afficher la viscosité numériquement sur une large gamme de valeurs (entre 0.2 et 20000 mPa.s) avec une précision aux normes ASTM.

L'appareil comprend aussi une cellule de mesure de la densité qui comprend un tube en U oscillant et cette grandeur peut y être mesurée simultanément.

CHAPITRE 4 DÉMARCHE DE L'ENSEMBLE DU TRAVAIL DE RECHERCHE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT INDIQUANT LA COHÉRENCE DES ARTICLES PAR RAPPORT AUX OBJECTIFS DE LA RECHERCHE

Ce projet de recherche a pour objectif principal de développer un modèle de viscosité pour les mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques. Trois systèmes distincts ont été considérés dans ce travail de maîtrise : un système ternaire à anion commun, un système ternaire à cation commun et un système ternaire réciproque (avec deux cations différents et deux anions différents). Les résultats de la modélisation de la viscosité et des diagrammes de phases (lorsque applicable) sont présentés dans les Chapitres 5 à 7; chaque système étant présenté dans un chapitre à part. Le principe des méthodes utilisées pour obtenir les données expérimentales a été brièvement décrit dans le Chapitre 3.

Les données originales de viscosité pour le système ternaire à anion commun ($[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{PF}_6]$) ont été obtenues dans le cadre d'un stage expérimental MITACS Globalink de 12 semaines au Portugal (Université d'Aveiro). Les diagrammes de phases ont été déterminés au préalable par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats de la modélisation des diagrammes de phases et de la viscosité ainsi que les nouvelles données expérimentales ont fait l'objet d'un article soumis pour publication dans « Journal of Molecular Liquids » et présenté au Chapitre 5 (Article 1).

Le travail expérimental (effectué par le groupe de Prof. Marcin Smiglak en Pologne) et de modélisation de la viscosité du système ternaire réciproque ($[\text{C}_2\text{py}]$, $[\text{C}_4\text{py}]$ // Br, Cl) sont rapportés dans un deuxième article soumis pour publication dans « Industrial and Engineering Chemistry Research » et présenté au Chapitre 6.

Ainsi, le modèle de viscosité développé dans le cadre de ce projet et son formalisme sont détaillés pour un système à anion commun et un système réciproque dans les Chapitres 5 et 6 (Article 1 et Article 2), respectivement.

Les résultats de l'application du modèle de viscosité au système ternaire à cation commun ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$), pour lequel les données de viscosité ont été obtenues par le QUILL en Irlande du nord, sont présentés dans le Chapitre 7.

Finalement, une synthèse et une discussion des résultats obtenus dans les Chapitres 5, 6 et 7 sont faites dans le Chapitre 8.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1: PHYSICAL PROPERTIES AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIA FOR HEXAFLUOROPHOSPHATE-BASED IONIC LIQUID TERNARY MIXTURES AND THEIR CORRESPONDING SUBSYSTEMS

**Anya F. Bouarab¹, Mónia A. R. Martins², Olga Stolarska³, Marcin Smiglak⁴,
Jean-Philippe Harvey¹, João A. P. Coutinho², and Christian Robelin^{1,*}**

¹ Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succursale “Downtown”, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada

² CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³ Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

⁴ Poznan Science and Technology Park, Adam Mickiewicz University Foundation, Poznań, Poland

* Corresponding author ([e-mail: christian.robelin@polymtl.ca](mailto:christian.robelin@polymtl.ca))

Article submitted for publication in “Journal of Molecular Liquids”

Abstract:

Mixing ionic liquids is a simple and economical method of exploiting their tunability and allows to use ionic liquids with high melting temperatures for low-temperature applications through the formation of eutectic mixtures. In this study, the phase diagrams of the [C₄mpy][PF₆]-[C₄mpip][PF₆]-[C₄mpyrr][PF₆] ternary system (where [C₄mpyrr]=1-butyl-1-methylpyrrolidinium; [C₄mpy]= 1-butyl-3-methylpyridinium; [C₄mpip]=1-butyl-1-methyl-piperidinium) and all of its unary and binary subsystems were measured and modelled using the Modified Quasichemical Model and the Compound Energy Formalism for the liquid and relevant solid solutions, respectively. The phase diagram determination allowed for density and viscosity measurements over the entire composition range, from temperatures close to the liquidus up to about 110°C. In addition, the thermal and physical properties of the ionic liquid [C₄mim][PF₆] ([C₄mim]=1-butyl-

3-methylimidazolium) were measured. A new viscosity model was proposed to describe mixtures and was compared to the Grunberg-Nissan mixing law. The proposed model exhibited a better predictive ability for the viscosity data of ternary mixtures compared to the Grunberg-Nissan mixing law with the same number of adjustable parameters. The limits of the proposed viscosity model were analyzed in light of the Gibbs-Adam theory, using viscosity and configurational entropy data for [C₄mim][PF₆].

5.1 Introduction

An ionic liquid is a salt generally composed of at least one bulky and asymmetric organic ion (most of the time the cation) that is liquid at a temperature lower than the consensual and arbitrary limit of 100°C. Increased intermolecular distances due to large ion size and charge delocalization in ions with resonance structures weaken the electrostatic interactions while the lack of symmetry and large conformational degrees of freedom in the liquid lead to large entropies of fusion. All those factors combined result in melting temperatures much lower than that of most inorganic salts. In addition to that property, their ionic nature confers them low vapour pressure, and thermal and chemical stability over a large temperature range. They were designated, due to their potential recyclability and their ability to dissolve a plethora of compounds, as “green solvents for the future” [4] with the ambition to replace conventional solvents in existing processes or to develop new technologies. However, some drawbacks to the extensive application of ionic liquids are their high synthesis cost and viscosity. Ionic liquids gained significant interest in the early 2000s when Seddon introduced them as designer solvents [6], with the possibility of fine-tuning their physicochemical properties to suit an application of interest. This has been achieved using different strategies: synthesis of new ions comprising specific functional groups known as Task-Specific Ionic Liquids (TSIL) [63], variation of cation-anion combinations with over 1 million of possibilities, or mixtures of ionic liquids [8]. The latter is an interesting alternative pathway to new ionic liquids since mixtures are easier, and often cheaper, to prepare. They also allow to explore more cation/anion combinations. For example, some ionic liquids with short alkyl chain are solid at room temperature but would feature better transport properties than their longer alkyl chain analogues due to the suppression of tail group aggregation and easier molecular reorientation [60]. The formation of eutectic mixtures, when considering the use of multicomponent materials, increases the liquid range and allows for their use in low-temperature applications. Mixtures of

ionic liquids have been investigated for their use as electrolytes in capacitors [31, 38], supercapacitors [41, 232], Li-ion batteries [40, 42, 233] and dye-sensitized solar cells [43, 44] but also for bio-based polymer dissolution [51], CO₂ absorption [54, 56, 59, 60] and metal extraction [66].

Numerical simulations such as finite volume element methods are nowadays common tools to speed up the design of processes by virtually exploring the impact of different operating variables and reactor geometries on their thermo-physical behavior. To be accurate, these simulations require large databases and accurate models of self-consistent physicochemical properties. More specifically, the viscosity is a key property to evaluate when a liquid phase is involved in the modelled process, as it affects performance in terms of mass and charge transport. Models based on Free Volume Theory [189, 191], Hard-sphere theory [207], Eyring activated-state theory [180, 181] and the geometric similitude concept [213] have been proposed in the literature for modelling the viscosity of ionic liquid mixtures. Those approaches are generally based on the extension of a model for pure components through appropriate mixing rules. Good results are generally obtained except at low temperatures and/or high pressures where higher deviations between calculated and experimental values are observed. So far none of these approaches have been tested for eutectic mixtures of ionic liquids below the melting point of their corresponding pure components, nor were they extended to ternary mixtures, mostly because of the lack of corresponding data in the literature. Most experimental viscosity data reported for binary mixtures of ionic liquids were collected for room-temperature ionic liquids (RTIL) above the pure components' melting temperature. The viscosity of those mixtures was usually calculated with the Grunberg-Nissan [118] or the Katti-Chaudhri [119] mixing law and there is generally little deviation from the ideal mixing case [58]. To the best of our knowledge, only the recent viscosity data of three common-cation binary mixtures based on 1-butyl-3-methylimidazolium by Vieira *et al.* [30] and 1-ethyl-3-methylimidazolium by Yambou *et al.* [31] cover large temperature and composition ranges. In both cases, the viscosity of every binary mixture was fitted using the Vogel-Fulcher-Tamman [96-98] equation giving a set of parameters specific to each composition. Data for ternary ionic liquid mixtures are scarce in the literature and we are only aware of the measurements reported by Castiglione *et al.* [75] for the equimolar compositions of a ternary mixture based on the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation and of its binary subsystems. The authors calculated the Arrhenius activation energy of viscous flow for the ternary mixture using activation energies from the pure

components and Grunberg-Nissan parameters derived from binary data. A good agreement was obtained between the calculated and experimental values.

One of the challenging aspects of the viscosity modelling of ionic liquids is their departure from Arrhenian temperature-dependence, defined by Angell as their “fragility” [94]. There is to this date no generally accepted theory to account for this behavior. The viscosity of fragile liquids increases rapidly with temperature decrease. In the case of a eutectic mixture, a larger temperature range is considered, and the viscosity might increase significantly near the liquidus temperature. This would explain why some mixtures tend to undergo supercooling, and why in some cases the crystalline phase never forms on practical timescale.

While they are not, strictly speaking, ionic liquid mixtures, it is worth mentioning some viscosity models applied to the viscosity of Deep-Eutectic solvents (DES). In these, the focus is more often put on temperature ranges closer to the liquidus. Crespo *et al.* [234] applied the Free Volume theory coupled with the PC-SAFT equation of state [235] to the viscosity of three choline chloride-based DES over a large pressure range using an individual-component approach. The latter is opposed to a pseudo-pure approach in which the DES-by definition a mixture- is considered as a pure component and the derived model parameters are specific to the composition considered. The pseudo-pure approach, as used in [236], prevents the calculation of viscosity over a wide range of compositions. Mjalli and Naser [237] developed a model accounting for the temperature and composition dependence of nine choline chloride-based DES, without deriving pure component parameters. This limitation is primarily due to choline chloride decomposition prior to melting which makes it impossible to measure its liquid state viscosity. Most of the models cited above require the estimation of the density or compressibility factor Z , using an appropriate Equation-of-State (EoS). The results of the method therefore depend on the accuracy of the selected EoS. At atmospheric pressure, it has been shown that the super-Arrhenian behavior is primarily driven by an intrinsic effect of temperature rather than a density-driven change in free volume [238, 239]. Unless large pressure variations are considered, the viscosity of ionic liquids can thus be described without having to use density as a variable.

The main objective of this work is to measure and model the viscosity of the common anion [C₄mpyrr][PF₆]-[C₄mpy][PF₆]-[C₄mpip][PF₆] ([C₄mpyrr] = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium; [C₄mpy] = 1-butyl-3-methylpyridinium; [C₄mpip] = 1-butyl-1-methyl-

piperidinium) ternary system and its binary and unary subsystems at atmospheric pressure over the largest composition and temperature ranges possible. Those ionic liquids are typically used in the preparation of electrolytes in lithium-ion batteries [240, 241] and hybrid supercapacitors [242], thin-film membranes in microfabricated liquid junction reference electrodes [243], and carbon-composite electrodes [244].

These viscosity data are then used to assess and parametrize a viscosity model based on the MYEGA equation [29]. The prediction capability of the latter is finally tested on the ternary viscosity data and compared to that of the Grunberg-Nissan mixing law. The viscosity measurement for monophasic liquid samples requires knowledge of their liquidus temperature to ensure the experiment is not performed in a biphasic solid-liquid region. Because of that, the phase diagrams of the ternary system and its binary subsystems were determined experimentally and modelled using a CALPHAD-based approach. The CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) method [22] is based on the sequential thermodynamic modelling of multi-component systems from a set of parameters used to describe lower-order subsystems [23]. More complex systems or systems not studied experimentally can be described using this method.

This work is the first step toward the development of a robust viscosity model for multicomponent ionic liquids over large composition and temperature ranges, and a follow-up on the development of thermodynamic models and databases for mixtures of ionic liquids [37, 245].

5.2 Materials and methods

5.2.1 Pure compounds

The pure compounds used in this work for the preparation of the binary and ternary mixtures were purchased from IoLiTec (Heilbronn, Germany). The IUPAC name, structure and abbreviation of the cations of the ionic liquids investigated in this work are shown in Figure 5.1 and their properties are listed in Table 5.1.

Prior to measurements, the pure compounds were dried at room temperature under high vacuum (10^{-5} Pa) for at least 48 hours. The water content was measured twice by Karl Fischer titration (Metrohm 831 Karl Fischer Coulometer) on pure dried compounds and the purity was confirmed by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, and ^{19}F -NMR spectroscopy. The water content was below 1000 ppm in

all cases (Table 5.1). Due to their high hygroscopicity, ionic liquids were stored and handled inside a dry-argon glove-box.

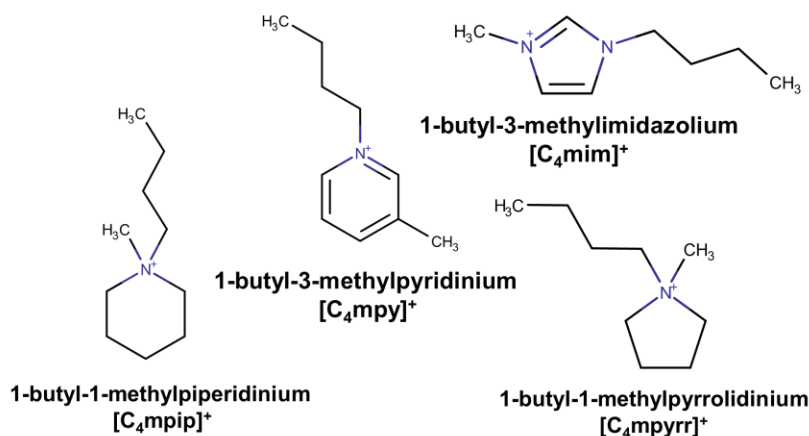


Figure 5.1 Structures and names of the cations of the studied ILs

Table 5.1 Properties of pure ionic liquids

	Molar mass (g/mol)	Melting point* (°C)	Purity* (%)	Water content (ppm)
[C₄mpy][PF₆]	295.21	52	99	43
[C₄mpip][PF₆]	301.26	81	99	395
[C₄mpyrr][PF₆]	287.23	87	99	511
[C₄mim][PF₆]	284.18	-8	99	393

*As reported by IoLiTec

5.2.2 Mixture preparation

Mixtures were prepared in a glove box under dry argon atmosphere and weighed accurately using an analytical balance model ALS 220-4N from Kern with an accuracy of ± 0.002 g. Tightly closed

vials with mixtures were heated under stirring until complete melting and then cooled at room temperature. The samples were stored in the glove-box or in a desiccator.

5.2.3 Phase diagram determination

Overall three different methods were used for the liquidus determination, depending on the nature of the sample.

DSC measurements were performed for all samples. Samples (2–5 mg) were hermetically sealed in aluminum pans inside the glovebox and then weighed using a micro analytical balance AD6 (PerkinElmer, USA, precision = 2×10^{-6} g). A Hitachi DSC7000X working at atmospheric pressure and coupled with a cooling system was used for the sample analysis. The equipment was previously calibrated with anthracene, benzoic acid, caffeine, decane, diphenylacetic acid, heptane, indium, lead, naphthalene, 4-nitrotoluene, potassium nitrate, tin, water and zinc, all with weight fraction purities higher than 99%. For each pure compound, at least 3 repeated cycles of (cooling-)heating-cooling were performed on at least 2 different samples. The transition temperatures and enthalpies were calculated using the average of all heating cycles (except the first one) for all samples studied. For mixtures, only one (cooling-)heating cycle was performed on a single sample. When necessary, several cycles were performed. The cooling and heating rates were respectively 5 K/min and 2 K/min. Each temperature was taken as the peak temperature upon heating.

In addition, the capillary method, as already described by [246], was used to determine the liquidus temperature of completely recrystallized samples and of pure compounds (solid at room temperature). Samples were mashed in the glove box into a powder that was then filled into a capillary. The melting points were determined with an automatic glass capillary device model M-565 from Büchi, which has a temperature resolution of 1 K. The temperatures were taken as the average of triplicate measurements.

For other selected samples with a paste-like consistency, a visual method was also used. Mixtures were gradually heated in an oil bath until complete melting and the temperature was controlled with a Pt100 probe possessing a precision of ± 0.1 K. The temperature at which the last crystal disappeared was taken as the liquidus temperature. This procedure was repeated at least twice with good reproducibility.

5.2.4 Viscosity and density measurements

Density and viscosity were simultaneously measured using the automated SVM3001 Anton Paar rotational Stabinger viscometer-densimeter. Measurements were performed only once on heating by steps of 5 K from the closest temperature to the liquidus possible up to the maximum limit of 363 K. Triplicates were performed for the composition closest to the eutectic to assess the dispersion of the data, especially at low temperatures. The viscosities investigated with the viscometer were in the range of 20-3000 mPa.s, which corresponds to a shear rate comprised in a $3\text{--}300\text{ s}^{-1}$ interval. The viscosity of samples with a melting temperature higher than 55°C was not measured with the viscometer due to a limitation of its injection setup.

The viscosity of the three pure compounds $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$, and $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$, and of three compositions in the binary system $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]\text{--}[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ was measured with a Physica MCR 501 rotational rheometer in a DG26.7 concentric cylinder system (DIN 54453) and in the cone-plate measuring system (diameter 60 mm, angle 2°). The rheometer measurements were carried out at three shear rates (3 s^{-1} , 50 s^{-1} , and 300 s^{-1}) for the sample of $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$, and at one shear rate (50 s^{-1}) for all other samples.

The water content of the mixtures was determined after each viscosity measurement and was found to be below 1000 ppm for all samples.

5.2.5 Modelling

The calculated phase diagrams were obtained using the FactSage thermochemical software [21]. The methodology applied to obtain the thermodynamic model parameters is thoroughly described in reference [245] and will not be reported here in its entirety for the sake of concision. A theoretical description of the thermodynamic models considered for the approach can be found in the Theory section.

The parameters of the viscosity model were obtained by regression using a Levenberg-Marquardt algorithm as implemented in the module “Optimize” of the Scipy computing library [247].

5.3 Theory

5.3.1 Thermodynamic model

The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA) [26] was used to model the liquid phase. The latter considers the non-random distribution of the different constituents of a solution and describes it as an ensemble of clusters of variable size (pairs, quadruplets...) whose formation is favoured by intermolecular interactions. In the case of an ionic liquid, the formalism in the quadruplet approximation considers both first-(cation-anion) and second-(cation-cation and anion-anion) nearest-neighbour interactions, simultaneously (Figure 5.2).

Cations and anions are constrained by their ionic nature and are distributed only on their respective sublattice: cationic and anionic. Quadruplets are constituted of two cations (2^{nd} -nearest-neighbours) and two anions (also 2^{nd} -nearest-neighbours) and mix randomly constrained by an elemental mass balance. The quadruplet composition at equilibrium minimizes the total Gibbs energy of the melt at given nPT conditions.

In the case of a common-ion system, each quadruplet reduces to a 2^{nd} -nearest-neighbour pair.

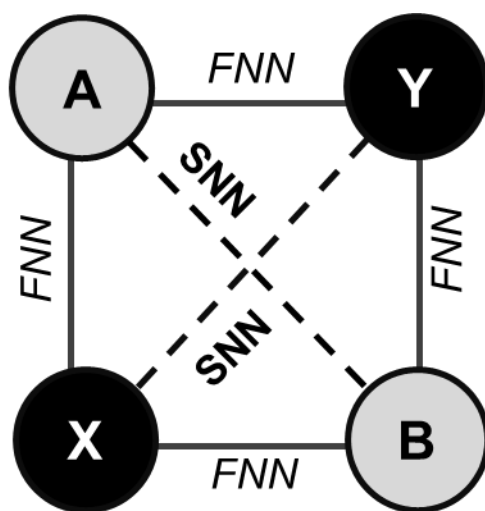
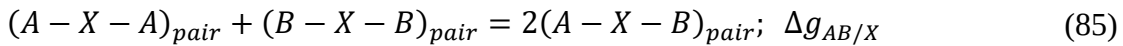


Figure 5.2 Schematic representation of a quadruplet (A and B are cations, and X and Y are anions. FNN = first-nearest-neighbour; SNN = second-nearest-neighbour).

The Gibbs energy of a common-anion binary melt AX-BX (abbreviated as A,B/X) is given by:

$$G = n_{AX}g_{AX}^o + n_{BX}g_{BX}^o - T\Delta S^{config} + \frac{n_{AB}}{2}\Delta g_{AB/X} \quad (84)$$

where n_{AX} and n_{BX} as well as g_{AX}^o and g_{BX}^o are the number of moles and molar Gibbs energies of the pure AX and BX components, respectively. ΔS^{config} is the configurational entropy of mixing given by randomly distributing the 2nd-nearest-neighbour cation-cation pairs. n_{AB} is the number of moles of (A-X-B) cation-cation pairs and $\Delta g_{AB/X}$ is the Gibbs energy change of the following pair-exchange reaction:



$\Delta g_{AB/X}$ is expanded as an empirical polynomial in terms of the second-nearest-neighbour cation-cation pair fractions and the set of coefficients that permit to best reproduce the available phase diagram data is retained. For further details on the thermodynamic model used for the liquid phase, one is referred to [245] where all equations are given for the common-anion quaternary liquid [C₃mim][PF₆]-[C₃mpyr][PF₆]-[C₃mpy][PF₆]-[C₃mpip][PF₆]. By analogy with the latter system previously modelled, for the [C₄mpyr][PF₆]-[C₄mpy][PF₆]-[C₄mpip][PF₆] ternary liquid, all 2nd-nearest-neighbour coordination numbers were set to 6.0.

The solid solutions relevant for the present work are those for the binary system [C₄mpyr][PF₆]-[C₄mpip][PF₆]. There were both modelled using the Compound Energy Formalism (CEF) [248]. The cations [C₄mpip]⁺ and [C₄mpyr]⁺ reside on the cationic sublattice C while the anion [PF₆]⁻ resides on the anionic sublattice A. The molar Gibbs energy of each solid solution is then given by the following equation:

$$G = y_{[C_4mpip]^+}^C G_{[C_4mpip]^+:[PF_6]^-}^o + y_{[C_4mpyr]^+}^C G_{[C_4mpyr]^+:[PF_6]^-}^o + RT \left(y_{[C_4mpip]^+}^C \ln y_{[C_4mpip]^+}^C + y_{[C_4mpyr]^+}^C \ln y_{[C_4mpyr]^+}^C \right) + G^E \quad (86)$$

In equation (86), $y_{[C_4mpip]^+}^C$ and $y_{[C_4mpyrr]^+}^C$ are the site fractions of each cation on the cationic sublattice C, and $G_{[C_4mpip]^+:[PF_6]^-}^o$ and $G_{[C_4mpyrr]^+:[PF_6]^-}^o$ are the standard molar Gibbs energies of the end-member components $[C_4mpip][PF_6]$ (s_1, s_2) and $[C_4mpyrr][PF_6]$ (s_2, s_3). G^E represents the molar excess Gibbs energy and is expressed as follows:

$$G^E = y_{[C_4mpip]^+}^C y_{[C_4mpyrr]^+}^C L_{[C_4mpip]^+, [C_4mpyrr]^+ : [PF_6]^-} \quad (87)$$

The L factor may depend on the temperature and on the composition. In the latter case, Redlich-Kister terms as a function of site fractions are generally used.

5.3.2 Viscosity Model

The proposed model is based on the empirical equation proposed by Mauro *et al.* [29] and used to describe the viscosity of glass-forming liquids over large temperature ranges. This equation (see equation (92)) is derived from the Gibbs-Adam theory in which the relaxation time (or the viscosity) is related to the size of a cooperative rearranging region (CRR) [100]. The latter is defined as a region comprising a temperature-dependent number of particles (i.e. molecules or ions) $z^*(T)$ that can change its configuration independently of the surrounding particles.

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{z^*(T)\Delta\mu}{RT}\right) \quad (88)$$

In equation (88), $\Delta\mu$ is the potential energy hindering the cooperative rearrangement per particle and η_{∞} is a prefactor independent of temperature and representing the high-temperature limit of the viscosity.

The size of the CRR is found to be inversely proportional to the configurational entropy $S_c(T)$:

$$z^*(T) = \frac{N_A s_c^*}{S_c(T)} \quad (89)$$

where N_A is Avogadro's number and s_c^* is the critical configurational entropy of the smallest possible cooperative region. Substitution of equation (89) into equation (88) gives:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{A}{TS_c(T)}\right) \quad (90)$$

where A is equal to $\frac{N_A S_c^* \Delta \mu}{R}$ and is considered as a fitting parameter.

The configurational entropy of the liquid as a function of temperature and composition is generally derived from heat capacity measurements. The practical limitation of the Gibbs-Adam model is the scarceness of calorimetric data in the literature for ionic liquids. We are only aware of the configurational entropy determination by Yamamuro *et al.* for [C₄mim]Cl [249] and by Ribeiro for [C₄mim][PF₆] [250].

To circumvent this issue, many mathematical expressions of the configurational entropy were proposed, most of them in order to provide a physical meaning to commonly used empirical expressions such as the Vogel-Fulcher-Tamman [96-98], the mathematically equivalent William-Landel-Ferry [251], and the Châtelier-Waterton [102, 103] equations.

Using the temperature-dependent constraint model applied to glass-forming liquids [101], Mauro *et al.* [29] proposed equation (91) which relates the configurational entropy to topological degrees of freedom.

$$S_c(T) = 3k_B N_A \ln \Omega \exp\left(-\frac{H}{RT}\right) \quad (91)$$

where k_B is the Boltzmann constant, N_A is Avogadro's number, Ω represents the number of degenerate configurations per degree of freedom and H is the activation enthalpy for breaking a constraint.

This leads to equation (92) which was originally proposed by le Châtelier [102] and Waterton [103].

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{B(x)}{T} \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right)\right) \quad (92)$$

$$B(x) = \frac{A}{3k_B N_A \ln \Omega} \text{ and } C(x) = \frac{H}{R}$$

Equation (92) is now referred to as MYEGA from the names of the authors of reference [29]. The parameters $B(x)$ and $C(x)$ are composition-dependent while η_∞ is a universal constant close to $10^{-3.5}$ Pa.s and its value might vary with the nature of the liquid considered [99]. Consequently, the high-temperature limit of the viscosity η_∞ was set to that value.

MYEGA was preferred to the usually used Vogel-Fulcher-Tamman equation (93) since the description of viscosity over a large temperature range is generally better [99, 252] and it does not feature a singularity (i.e. divergence of viscosity or vanishing of configurational entropy) at finite temperature, which has to this date no physical justification.

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (93)$$

$B(x)$ and $C(x)$ are proportional to potential energies and depend to some extent on the interactions between ions in the liquid. They are therefore estimated according to:

$$B(x) = \sum_j \sum_i \beta_{ij} x_{ij} ; C(x) = \sum_j \sum_i \gamma_{ij} x_{ij} \quad (94)$$

where x_{ij} represents the 2nd-nearest-neighbour cation-cation pair fraction given by the Modified Quasichemical Model in the pair approximation. The use of pair fractions instead of the product of mole fractions would allow for the description of mixtures with important short-range ordering. For a liquid solution close to ideality (i.e. $\Delta g_{AB/X} \rightarrow 0$) such as the [C4mpyrr][PF₆]-[C4mpy][PF₆]-[C4mpip][PF₆] ternary liquid investigated in the present work, it can be shown that $x_{ii} \rightarrow Y_i^2$ and $x_{ij} \rightarrow 2Y_i Y_j$, where Y_i and Y_j are the “coordination-equivalent” fractions as defined in reference [245]. When all 2nd-nearest-neighbour coordination numbers are equal (as is the case in the present work), Y_i and Y_j reduce to the mole fractions x_i and x_j , respectively.

The parameters β_{ij} and γ_{ij} are estimated using the Lorentz-Berthelot mixing rule according to:

$$\begin{aligned} \beta_{ij} &= (1 - k_{ij})\sqrt{B_i B_j} ; \gamma_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{C_i C_j} \\ k_{ij} &= \begin{cases} K, & \text{for } i \neq j \\ 0, & \text{for } i = j \end{cases} \end{aligned} \quad (95)$$

where B_i and C_i (respectively B_j and C_j) are the two parameters in equation (92) required to best reproduce the available viscosity data for pure liquid i (respectively j).

K is an adjustable parameter. Note that k_{ij} is the same parameter in both expressions of $B(x)$ and $C(x)$, thus leading to only one adjustable parameter (K) per binary mixture.

5.4 Results and discussion

5.4.1 Thermal behavior and phase diagram

5.4.1.1 Pure ionic liquids

The thermal events (temperatures and enthalpies) measured by DSC in this work for the pure compounds are reported in Table 5.2. For the sake of consistency, only the transition temperatures obtained by DSC were used in the thermodynamic model.

Table 5.2 Fusion and solid-solid transition properties of pure compounds

Compound	Transition	Enthalpy (kJ/mol)	Temperature (°C)
[C₄mpy][PF₆]	$S_1 \rightarrow S_2$	6 ± 1	41.6 ± 0.4
	$S_2 \rightarrow L$	15.7 ± 0.3	49.2 ± 0.7
[C₄mpyrr][PF₆]	$S_1 \rightarrow S_2$	2.18 ± 0.01	11.7 ± 0.2
	$S_2 \rightarrow S_3$	1.73 ± 0.01	42.2 ± 0.3
	$S_3 \rightarrow L$	5.5 ± 0.6	83.5 ± 0.2
[C₄mpip][PF₆]	$S_1 \rightarrow S_2$	4.6 ± 0.1	49.7 ± 0.3
	$S_2 \rightarrow L$	4.36 ± 0.02	79.8 ± 0.3

Compound	Transition	Enthalpy (kJ/mol)	Temperature (°C)
[C ₄ mim][PF ₆]	$\alpha \rightarrow \beta$	1.5 ± 0.1	-20.9 ± 0.3
	$\beta \rightarrow L$	14 ± 1	7.3 ± 0.3

The C₃ analogues (i.e. in which the butyl group is replaced by a propyl group) of these compounds were studied by [253] and [254]. One is referred to [245] and [25] for a review of their fusion and solid-solid transition properties. While no solid-solid transitions were reported in the case of the [C₃mpy][PF₆] and [C₃mim][PF₆] ionic liquids, the C₄ analogues present a more complex thermodynamic behavior. Adding one -CH₂- group to the alkyl chain results in increased flexibility and number of conformers for the cation.

In the known case of [C₄mim][PF₆], which was extensively studied before [218, 255-266], three distinct conformers are possible, leading to polymorphism [262] (Figure 5.3.a). In the case of [C₄mpy][PF₆] (Figure 5.3.b), there is substantial supercooling. Upon cooling, a large exothermic peak is followed by a smaller one of variable area, depending on the sample and the cycle. Similar behaviour is encountered upon heating: a small endothermic peak is followed by a sharp and intense one. While the last peak is always present, independently of the cycle or of the sample, it is not the case for the small peak found around 42°C. We can thus assume that the last peak at around 49°C corresponds to the fusion of [C₄mpy][PF₆] while the other one could be associated with a transformation from a polymorph that forms upon cooling to the most thermodynamically stable one. To the best of our knowledge, no prior DSC study was reported for [C₄mpy][PF₆] to confront our results.

A similar phenomenon is observed for [C₄mim]PF₆ (Figure 5.3.a) where two close peaks can be observed during heating. This ionic liquid, known for its complex thermal behavior, has been extensively studied [218, 262, 265, 267] and it was shown through Raman spectroscopic data and single X-ray diffraction analysis that there are at least 3 different polymorphs with different crystal structures and dominant [C₄mim]⁺ conformer in the solid phase: α (space group *Pbca*) with conformer *gauche-trans*, β (space group $P\bar{1}$) with conformer *trans-trans* and γ (space group $P\bar{1}$)

) with conformer *gauche'-trans* [267]. The latter is the most thermodynamically stable. According to [218], upon heating after the cold crystallisation of the supercooled liquid to the phase α at around -46°C , a reversible solid-solid transition to the β phase occurs at -23°C , independently of the scanning speed. Then, a tiny endothermic peak at 3°C precedes the melting occurring at around 12°C . That small endothermic peak was attributed to the transformation from the phase β to a phase designated as β' , because of their identical Raman spectra. The β' phase is not fully identified yet, and it was assumed to be a disordered phase of β [262]. Depending on the thermal history, an exothermic peak around -18°C is observed, which indicates the irreversible transformation from the phase β to the thermodynamically stable phase γ melting at around the same temperature as β . The major difference between those two phases mostly stems from their melting enthalpies: around 13 kJ/mol and 20.9 kJ/mol for the β and γ phases, respectively.

In this work, both the cold crystallisation and the solid-solid transition from α to β were observed. The small endothermic peak, which seems to correspond to the transformation from β to β' , overlapped the melting peak and made it necessary to perform a deconvolution to integrate both peaks. The enthalpy of fusion obtained by integration and summation of the areas of both peaks is close to what is typically reported for the β polymorph ($12.0\text{--}13.3\text{ kJ/mol}$) [218]. The transition from β to β' was ignored in the present work as it is not fully understood. The fact that the Raman spectra for both phases were identical, added to the narrow temperature range of existence of β' , seem to indicate that this peak could actually be associated with stepwise melting of the β phase, in which the non-polar domains would melt before the polar domains, similarly to what is observed for example for $[\text{S}_{222}][\text{NTf}_2]$ (S_{222} = triethylsulfonium) [268]. Broad melting peaks and pre-melting phenomena were also observed for $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ and $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ and were attributed to the cooperative change between different conformations of the butyl chain [269]. Varying the cooling and heating rates coupled to structural studies (Raman, XRD...) would enable us to distinguish between different stable and metastable polymorphs and correctly assign the phases observed for $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$.

Both $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ and $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ present little supercooling (Figure 5.4) with only a few degrees ($1\text{--}5^{\circ}\text{C}$) between the peaks obtained upon cooling and heating. Indeed, we observed that those compounds crystallise quite rapidly. Contrary to what would have been predicted from the analogy with $[\text{C}_3\text{mpip}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ presents two allotropes instead of three. $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ (Figure 5.4.b) presents two endothermic solid-solid transitions upon heating: the

first one is subsequent to the cold crystallisation from the supercooled liquid and is not observed upon cooling. The second one is observed at around 42°C and is reversible.

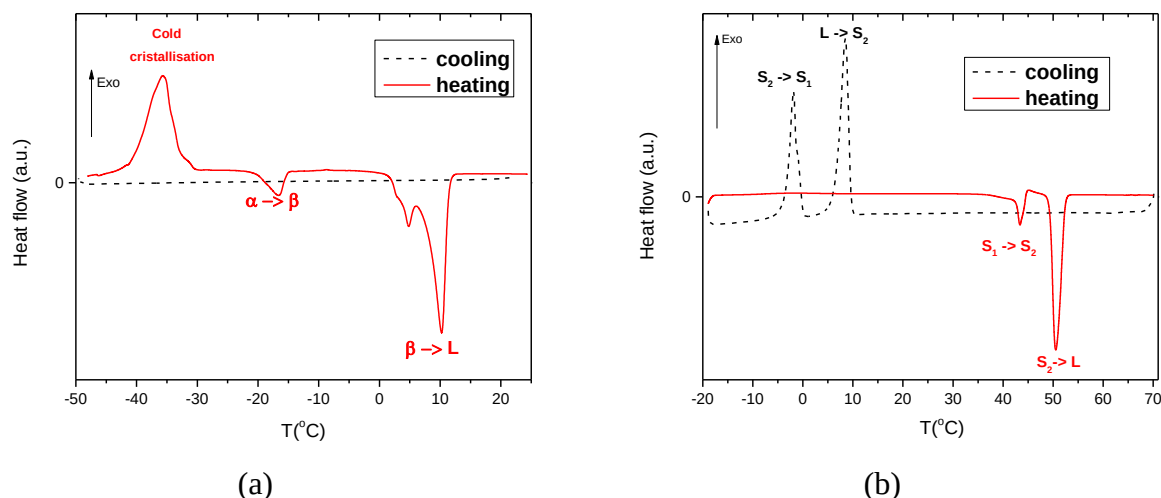


Figure 5.3 Thermograms of: (a) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ (no DSC signal was observed upon cooling) and (b) $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$

The phase behaviour of $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ was already reported by Golding *et al.* [254], and our results agree within 5 $^{\circ}\text{C}$ except for our melting temperature which is more than 10 $^{\circ}\text{C}$ higher. It must be noted that the authors of the previously mentioned publication [254] synthesized the ionic liquid in their laboratory and no water content was reported although it was mentioned that the obtained solid was dried. At the time of publication, the effect of water content on the physical properties of ionic liquids was not fully recognized or assessed. It is possible that the presence of water decreased the observed melting temperature, explaining the discrepancy between the two experimental values. Since both DSC profiles are very similar, and the NMR peaks reported for $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ in [254] match the ones obtained in the present work, the possibility of different isomers or polymorphs can be ruled out.

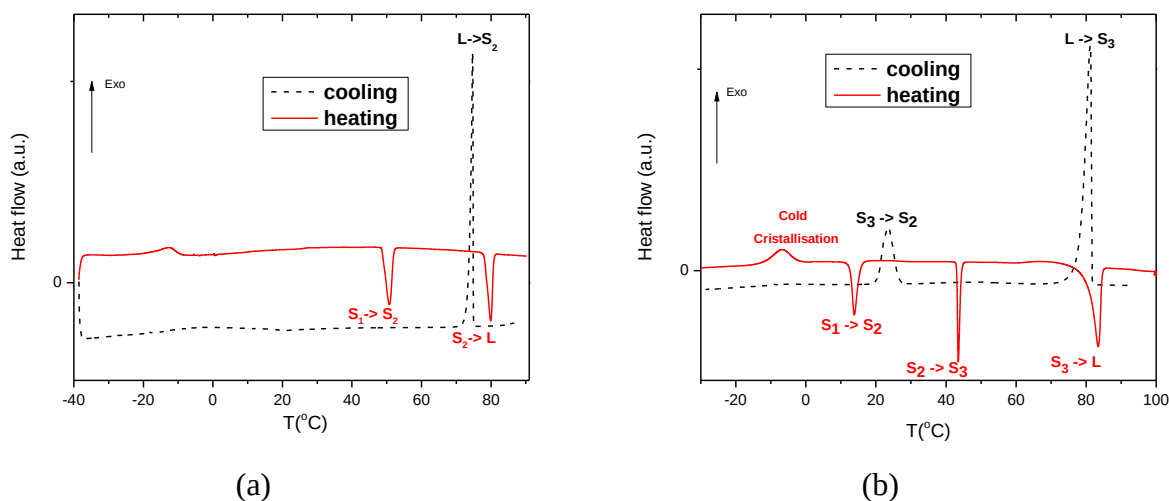


Figure 5.4 Thermograms of: (a) $[C_4mpip][PF_6]$ and (b) $[C_4mpyr][PF_6]$

5.4.1.2 Binary and ternary mixtures

5.4.1.2.1 Binary phase diagram with complete solid solution

In the binary system $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyr][PF_6]$ (Figure 5.5a), the measured limiting slopes (represented as thin red lines) of the $[C_4mpip][PF_6]$ and $[C_4mpyr][PF_6]$ liquidus curves substantially disagree with equation (96), which assumes no solid solubility:

$$\left(\frac{dT}{dx_m^{liquidus}} \right) = \frac{RT_{fusion(m)}^2}{\Delta h_{fusion(m)}^\circ} \quad \text{at } x_m = 1 \quad (96)$$

where R is the gas constant and $T_{fusion(m)}$ and $\Delta h_{fusion(m)}^\circ$ are, respectively, the temperature of fusion and the molar enthalpy of fusion of the pure salt m . Therefore, two extensive solid solutions were introduced: one at high temperatures (HT-ss) between $[C_4mpip][PF_6]$ (s_2) and $[C_4mpyr][PF_6]$ (s_3), and one at low temperatures (LT-ss) between $[C_4mpip][PF_6]$ (s_1) and $[C_4mpyr][PF_6]$ (s_2).

Similar behaviour was already proposed by [253], [25] and [245] in the case of the C_3 analogues, where the only difference is the absence of an intermediate-temperature solid solution since $[C_4mpip][PF_6]$ presents only two allotropes. While to the best of our knowledge no crystallographic

data were reported for either $[C_4mpip][PF_6]$ or $[C_4mpyrr][PF_6]$, one can assume that, for the two solid solutions, the corresponding allotropes have the same crystal structure due to the similar structure of the cations. For the same reason, the binary liquid was assumed to be ideal. That is:

$$\Delta g_{[C_4mpip][C_4mpyrr]/[PF_6]} = 0 \quad (97)$$

The two solid solutions were described with the Compound Energy Formalism (CEF). The optimized excess Gibbs energy G^E of each solid solution is given in Table 5.3.

Table 5.3 Optimized excess Gibbs energies of the solid solutions in the $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ binary system

Solid solution	Optimized G^E (J/mol)
HT-ss	$275.0 y_{[C_4mpyrr]^+}^C \times y_{[C_4mpip]^+}^C$
LT-ss	$y_{[C_4mpyrr]^+}^C \times y_{[C_4mpip]^+}^C \times [475.0 + 375.0 (y_{[C_4mpyrr]^+}^C - y_{[C_4mpip]^+}^C)]$

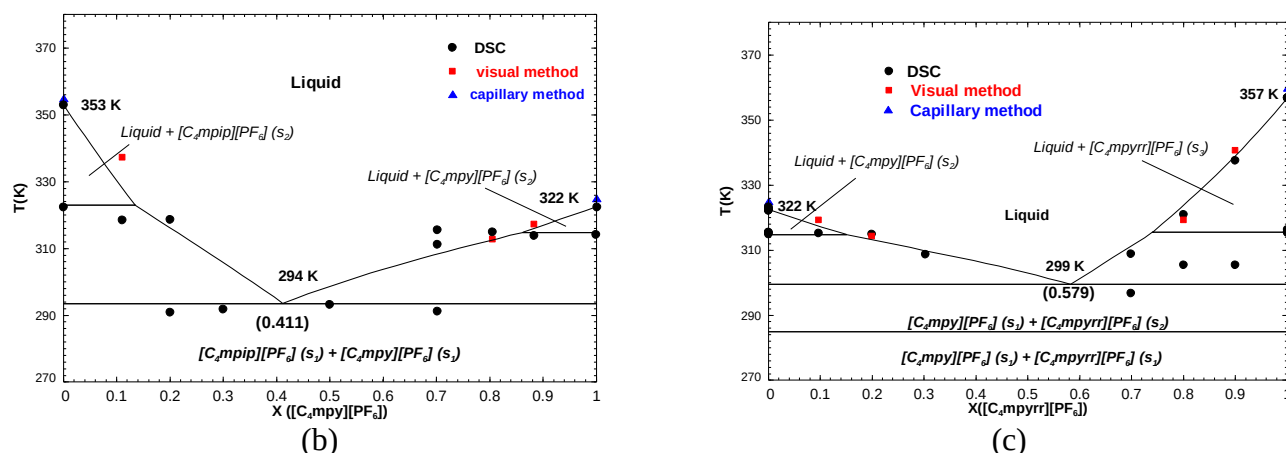


Figure 5.5 Calculated phase diagrams of binary systems: (a) $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ (The red lines represent the limiting slopes calculated with equation (96)); (b) $[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpy][PF_6]$; (c) $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$

5.4.1.2.3 Ternary phase diagram $[C_4mpyrr][PF_6]$ - $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$

For the ternary system, two isoplethal sections were investigated using DSC: one at constant 40 mol % $[C_4mpy][PF_6]$ and the other at a constant molar ratio $[C_4mpyrr][PF_6]/([C_4mpyrr][PF_6] + [C_4mpip][PF_6])$ of 0.60. The thermodynamic properties of the ternary liquid were calculated from the optimized model parameters for the three binary subsystems using a Kohler-Toop-like (asymmetric) interpolation method [24] with $[C_4mpy][PF_6]$ as the asymmetric component. This interpolation method was defined in reference [245]. Since all three optimized Gibbs energies of reaction (2) are constant, a Kohler-like (symmetric) interpolation method would give identical results. No ternary excess parameter was introduced for the liquid. The calculated liquidus projection of the $[C_4mpyrr][PF_6]$ - $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ system is shown in Figure 5.6 while the two calculated ternary isoplethal sections are displayed in Figure 5.7. As seen in the latter figure, agreement between the predicted phase diagram and the experimental data is satisfactory, keeping in mind that the optimized binary model parameters were not adjusted to better reproduce the ternary data. As shown in Figure 5.6, the minimum liquidus temperature corresponds to the binary eutectic reaction liquid = $[C_4mpy][PF_6](s_1) + [C_4mpip][PF_6](s_1)$ at 294 K.

Thermal arrests below 273 K that were not predicted by the thermodynamic model were present in the isoplethal section at constant 40 mol % $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ (Figure 5.7.b) and could not be interpreted. An in-depth analysis of those peaks would require information from coupled structural studies (optical microscopy, XRD, Raman, and NMR spectroscopy). The presence of metastable phase equilibria is suspected. This would be reasonable considering, as mentioned earlier, the known tendency of ionic liquids to polymorphism. Moreover, this phenomenon was also observed in the same ternary isoplethal section of the C_3 analogues (at constant 40 mol% of $[\text{C}_3\text{mpy}][\text{PF}_6]$) studied by [245].

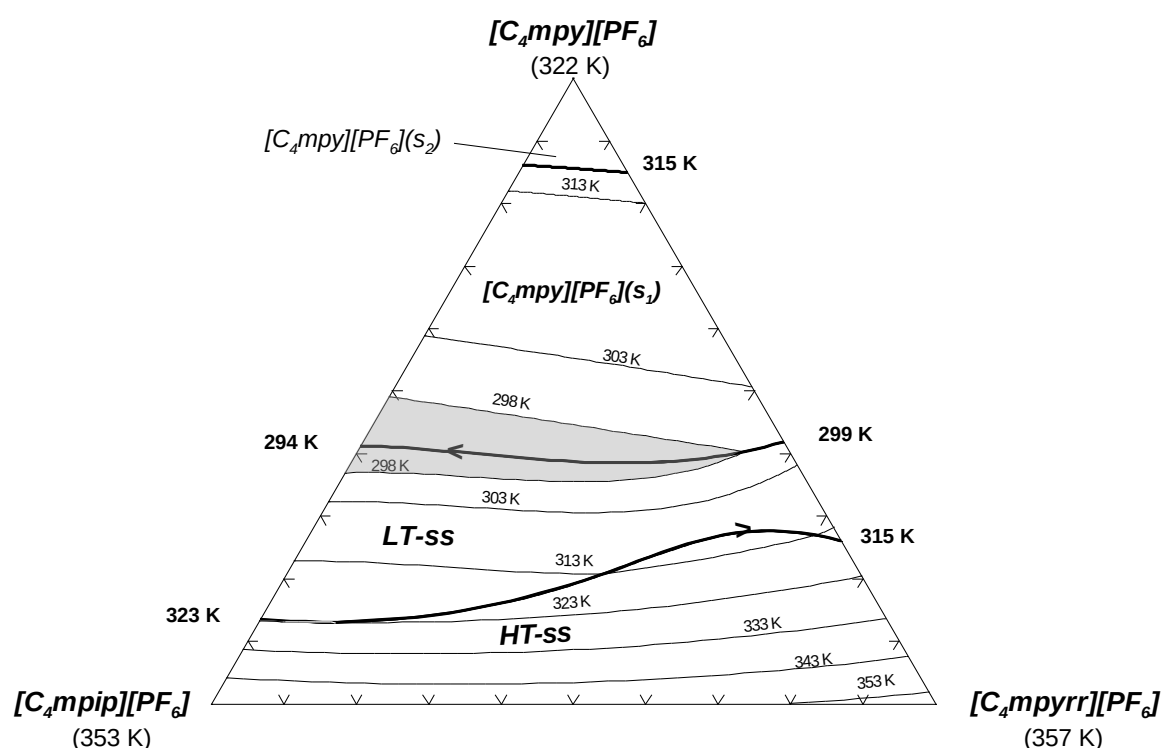


Figure 5.6 Calculated liquidus projection of the $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ system. The region of composition corresponding to room-temperature ionic liquid (RTIL) mixtures is highlighted.

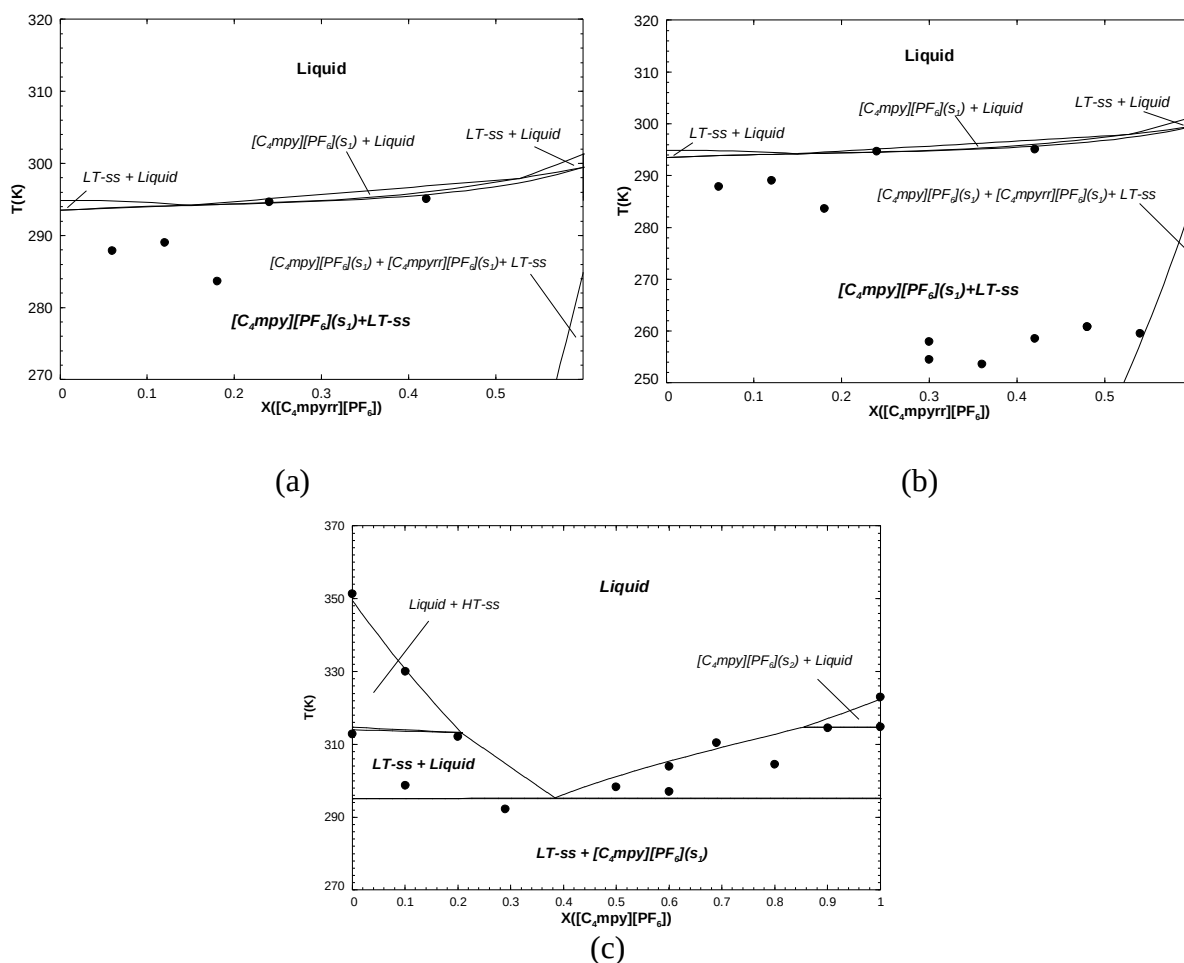


Figure 5.7 Calculated (predicted) ternary isoplethal sections in the $[C_4mpyrr][PF_6]$ - $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ system: (a) at 40 mol % $[C_4mpy][PF_6]$ from $T = 270$ to 320 K; (b) at 40 mol % $[C_4mpy][PF_6]$ from $T = 250$ to 320 K with intense thermal arrests below 273 K; (c) at a constant molar ratio $[C_4mpyrr][PF_6] / ([C_4mpyrr][PF_6] + [C_4mpip][PF_6])$ of 0.60.

5.4.2 Density and Viscosity

The density and viscosity of pure compounds, and their binary and ternary mixtures were measured by steps of 5 K from the closest possible temperature to the liquidus temperature of each composition up to the maximum limit of 363 K. Exceptions are $[C_4mpyrr][PF_6]$ and $[C_4mpip][PF_6]$

due to their high melting temperatures (>353 K) and the corresponding binary mixtures due to the high liquidus temperature (>343 K) over the entire composition range. In these cases, only the viscosity was measured using a rheometer up to 383 K. All other density measurements are available in the *Supporting Information*.

5.4.2.1 Density

The density of all liquid mixtures is linearly dependent on the composition (at a fixed temperature) and on the temperature (at a given composition). In general, the density decreases with the addition of either $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ or $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ and seems to display no significant deviation from ideal mixing. For the ternary mixtures with constant 40 mol % $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ at given temperature, the density only slightly increases as the $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ content increases, which suggests that $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ and $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ have close densities as expected by the similarities of their cations. As an example, the densities of the $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ binary mixtures investigated are displayed in Figure 5.8. The rest of the data is available to the reader in the *Supporting Information*.

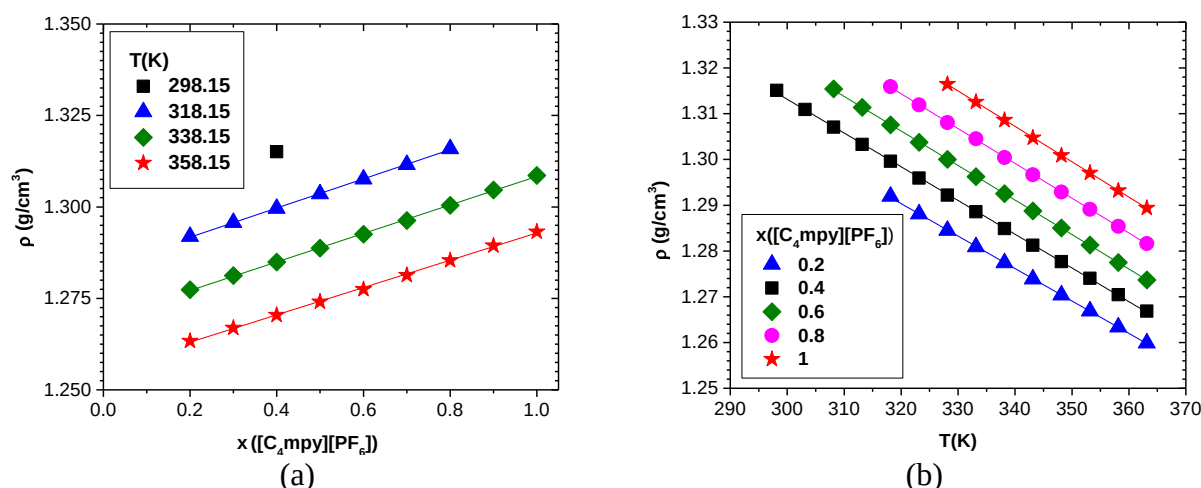


Figure 5.8 Density of the $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ at different temperatures and (b) temperature at different compositions.

Lines are linear fits to the density.

5.4.2.2 Viscosity

5.4.2.2.1 Pure ILs

The compatibility between the Stabinger viscometer and the rheometer was confirmed by the comparison of both data sets obtained for [C₄mpy][PF₆] (Figure 5.9.a). Moreover, the latter was found to be Newtonian (Figure 5.9.b) for shear rates up to 300 s⁻¹ over the entire temperature range studied (328.15-383.15 K).

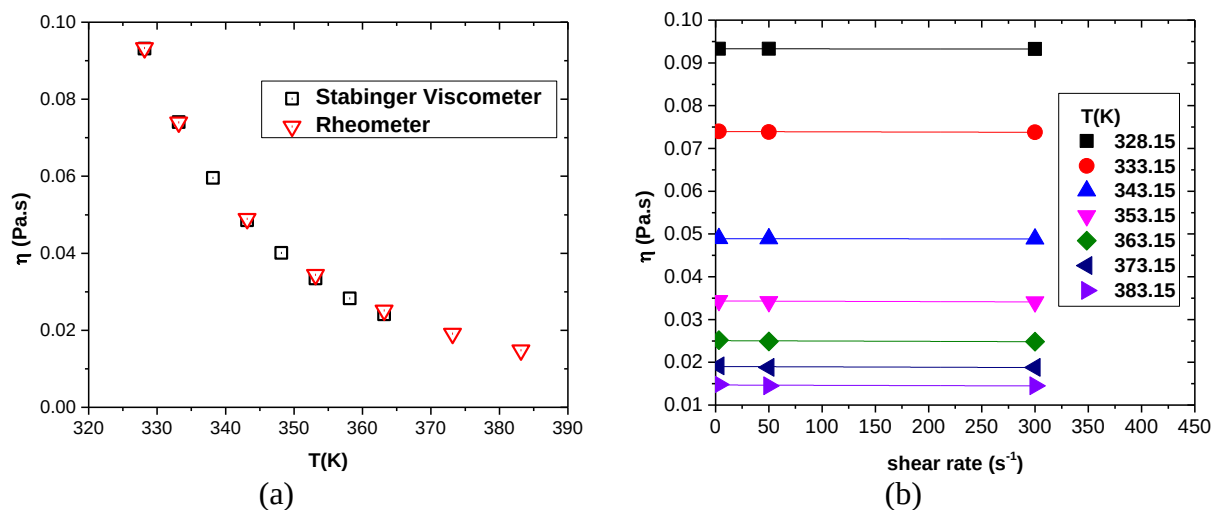


Figure 5.9 (a) Comparison between the viscometer and rheometer measurements of the viscosity of [C₄mpy][PF₆]; (b) Newtonian behavior of [C₄mpy][PF₆] over large ranges of temperature and shear rate: lines are a guide for the eye.

The viscosity of the various pure ionic liquids investigated is shown in Figure 5.10.a along with the corresponding Arrhenius plots (Figure 5.10.b). The aromatic ionic liquids have a lower viscosity than the non-aromatic ones. This could be explained in part by the delocalization of the positive charge due to the cation aromaticity thus diminishing the strength of electrostatic interactions. This trend was already observed for similar cations with the bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide ([NTf₂]⁻) anion [270].

Ionic liquids are generally fragile liquids [95, 271, 272] and usually, their viscosity cannot be represented with an Arrhenius-type equation:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (98)$$

We followed the common practice of assessing the deviation from Arrhenian behavior by performing linear fits to the logarithm of the viscosity as a function of the reciprocal of temperature (Figure 5.10.b). Only [C₄mim][PF₆] seems to show a deviation from Arrhenian behavior although the temperature range studied for the other ionic liquids is too narrow to conclude.

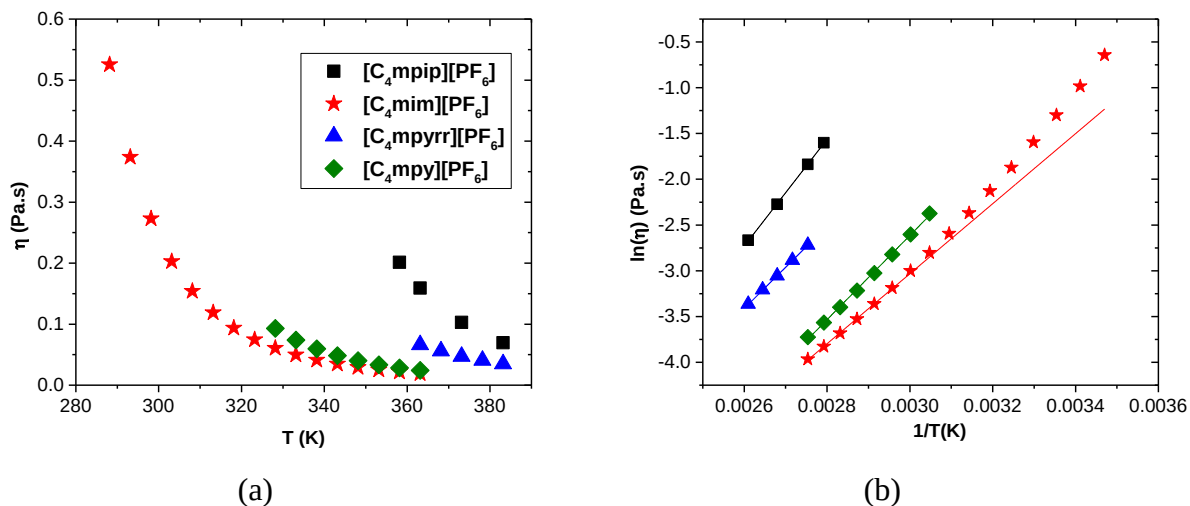


Figure 5.10 (a) Viscosity of pure ionic liquids; (b) Corresponding Arrhenius plots (the lines are linear fits to $\ln \eta = f(1/T)$ in the high-temperature range).

The viscosity of all pure ionic liquids was fitted with equation (92) and the parameters along with the average absolute relative deviation (AARD) calculated using equation (99) are reported in Table 5.5. In addition, fits of the viscosity data over the entire temperature range for all pure ionic liquids with the Arrhenius equation (98) were performed and the corresponding AARD are reported in Table 5.5 as well.

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\eta_{calc}(T_i) - \eta_{exp}(T_i)|}{\eta_{exp}(T_i)} 100 \% \quad (99)$$

Table 5.5 Optimized MYEGA parameters for pure ionic liquids and deviations for MYEGA and Arrhenius equations

IL	B	C	AARD MYEGA (%)	AARD Arrhenius (%)
[C ₄ mpyrr][PF ₆]	456	526	0.26	0.26
[C ₄ mpy][PF ₆]	320	579	0.08	1.47
[C ₄ mpip][PF ₆]	416	615	0.15	0.73
[C ₄ mim][PF ₆]	370	506	0.26	11.90

For all pure ionic liquids, the MYEGA equation provided a better fit of the viscosity data than the Arrhenius-type equation using the same number of adjustable parameters.

5.4.2.2.2 Binary Mixtures

For the binary mixtures involving [C₄mpy][PF₆] (Figures 5.11-5.13), the viscosity increases dramatically with the mole fraction of either [C₄mpip][PF₆] or [C₄mpyrr][PF₆]. This trend is even more pronounced at low temperatures. For the [C₄mpip][PF₆]-[C₄mpyrr][PF₆] system (Figure 5.12), the viscosity increases in a similar fashion with the mole fraction of [C₄mpip][PF₆]. The viscosity of the binary mixtures is always lying between that of the two corresponding pure ionic liquids.

The viscosity of all binary mixtures was fitted with the model described in section 5.3.2. For the sake of clarity, results for only a few selected compositions and temperatures are presented here in Figures 5.11-5.13. The corresponding AARD, maximum absolute deviation in Pa.s (Max $\Delta\eta$) and its corresponding absolute relative deviation (Max ARD) along with the optimized k_{ij} binary parameters are reported in Table 5.6.

The performance of the developed viscosity model was compared with the Grunberg-Nissan [118] mixing law:

$$\ln \eta_{mix} = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} \sum_j x_i x_j G_{ij} \quad (100)$$

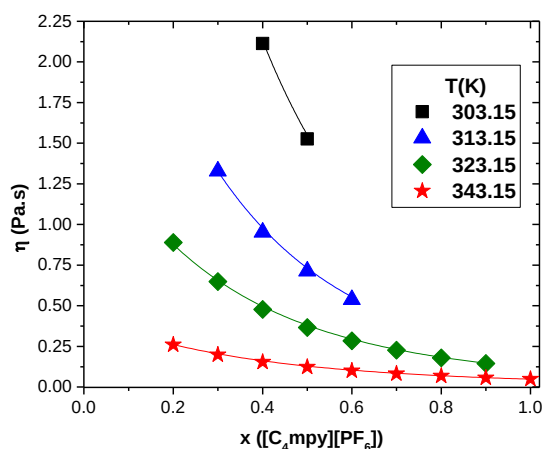
where η_i is the viscosity of the pure ionic liquid i , x_i represents its mole fraction in the mixture, and G_{ij} is an interaction parameter that can either be a constant or a function of temperature. In this

work, G_{ij} was taken as independent of temperature in order to keep the same number of adjustable parameters and ensure a fair comparison between both approaches. The corresponding AARD, maximum absolute deviation in Pa.s (Max $\Delta\eta$) and its corresponding absolute relative deviation (Max ARD) along with the optimized G_{ij} binary parameters are reported in Table 5.7.

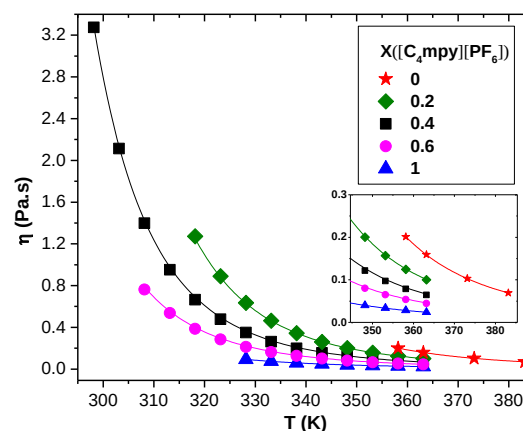
The proposed model provides a better fit of the viscosity data than the Grunberg-Nissan mixing law. The largest deviations for the latter were observed for the [C₄mpip][PF₆]-[C₄mpy][PF₆] binary system for which the difference between the viscosities of the two corresponding pure compounds is the largest.

Table 5.6 Optimized binary parameters for the proposed model and corresponding deviations

	k_{ij}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (Pa.s)	Max ARD (%)
[C ₄ mpy][PF ₆]-[C ₄ mpyrr][PF ₆]	0.0192	1.94	0.021	2.83
[C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpyrr][PF ₆]	-0.0024	2.47	0.004	2.77
[C ₄ mpip][PF ₆]-[C ₄ mpy][PF ₆]	0.0132	0.72	0.020	0.61
Total		1.71		

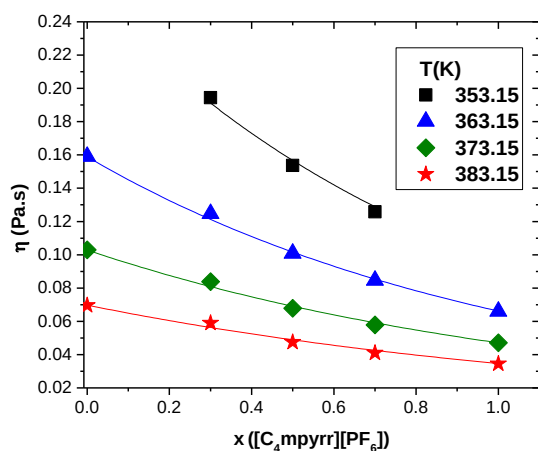


(a)

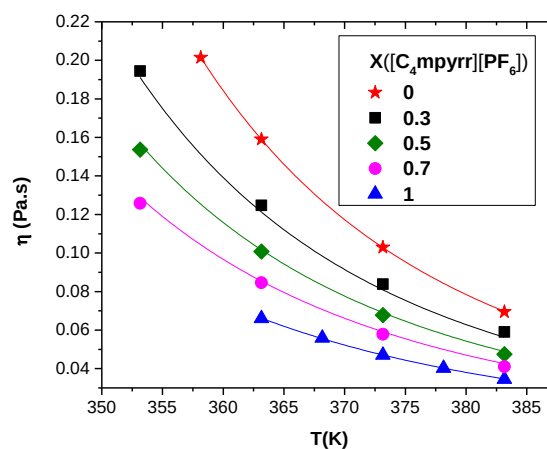


(b)

Figure 5.11 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ and (b) temperature



(a)



(b)

Figure 5.12 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{mpyrr}][\text{PF}_6]$ and (b) temperature

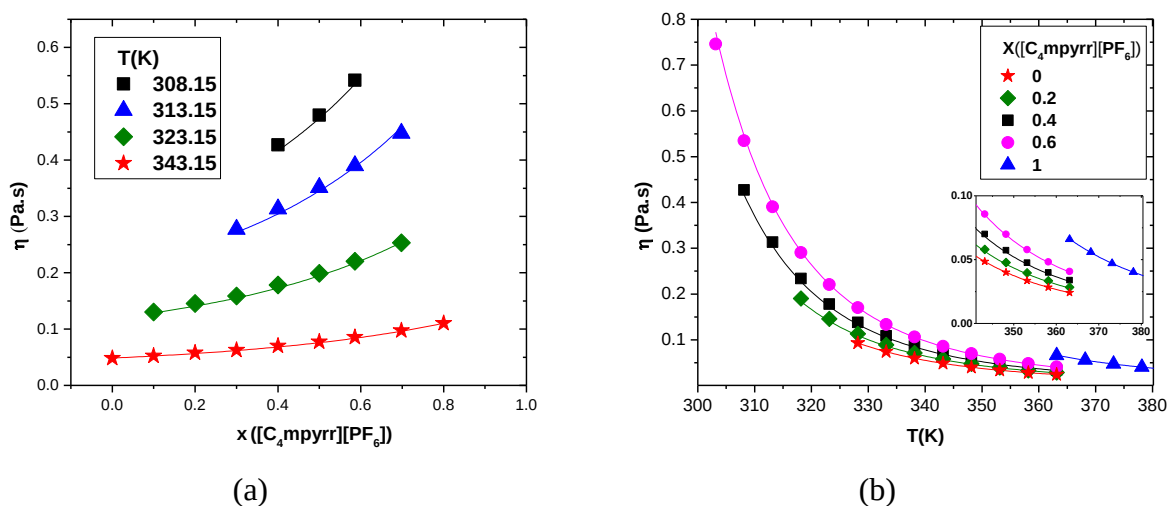


Figure 5.13 Calculated (fitted) viscosity with the proposed model of the $[C_4mpyr][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ binary mixtures as a function of: (a) mole fraction of $[C_4mpyrr][PF_6]$ and (b) temperature

Table 5.7 Optimized binary interaction parameters for the Grunberg-Nissan mixing law and corresponding deviations

	G_{ij}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (Pa.s)	Max ARD (%)
$[C_4mpyr][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$	-0.6091	3.98	0.035	4.60
$[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$	-0.0439	2.40	0.004	2.89
$[C_4mpip][PF_6]$ - $[C_4mpyr][PF_6]$	-1.1304	6.84	0.109	3.27
Total		4.36		

5.4.2.2.3 Ternary Mixtures

The predictive ability of the developed viscosity model was tested on the viscosity of the ternary mixtures investigated. No additional adjustable parameter was used. Good agreement between the

experimental data and predicted viscosities was obtained as seen in Figures 5.14-5.15. The corresponding AARD, Max $\Delta\eta$, and Max ARD are reported in Table 5.8.

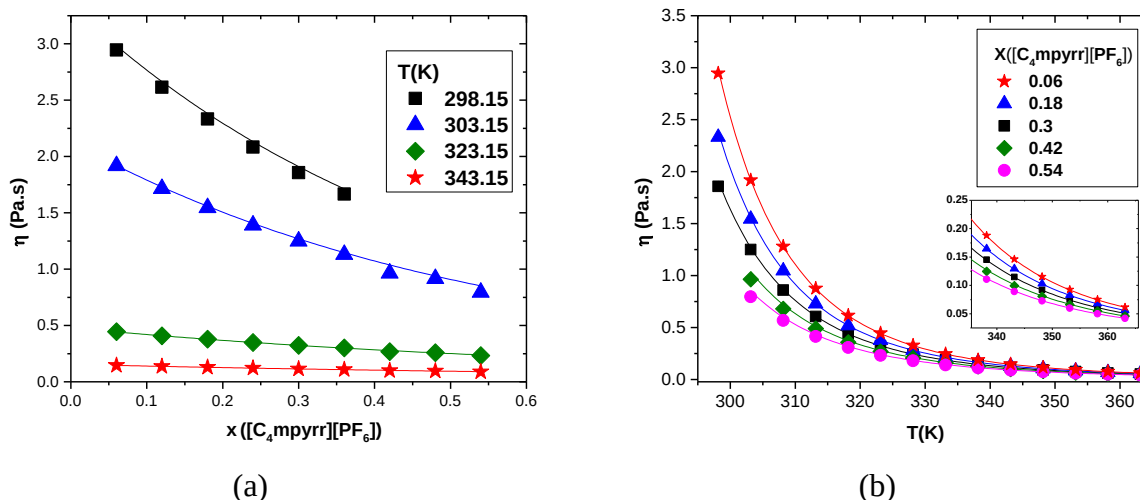


Figure 5.14 Calculated (predicted) viscosity with the proposed model of $[C_4mpy][PF_6](1)$ - $[C_4mpip][PF_6](2)$ - $[C_4mpyrr][PF_6](3)$ ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$ as a function of: (a) $[C_4mpyrr][PF_6]$ mole fraction and (b) temperature

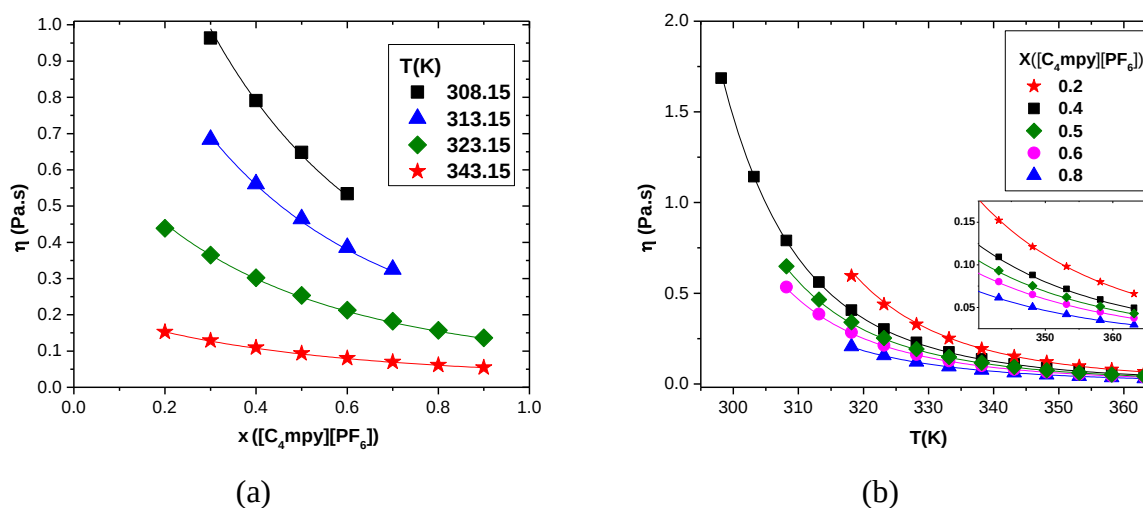


Figure 5.15 Calculated (predicted) viscosity with the proposed model of $[C_4mpy][PF_6](1)$ - $[C_4mpip][PF_6](2)$ - $[C_4mpyrr][PF_6](3)$ ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$ as a function of (a) $[C_4mpy][PF_6]$ mole fraction and (b) temperature.

Table 5.8 Deviations of the proposed viscosity model for predicted ternary data

Isoplethal section	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (Pa.s)	Max ARD (%)
$x_{[C_4mpy][PF_6]} = 0.4$	1.22	0.075	7.73
$\frac{x_{[C_4mpyrr][PF_6]}}{x_{[C_4mpyrr][PF_6]} + x_{[C_4mpip][PF_6]}} = 0.6$	1.34	0.030	1.80
Total	1.28		

The results for the predictions of ternary data using equation (100) are displayed in Figures 5.16-5.17. The predictive ability of the Grunberg-Nissan mixing law is somewhat poorer than that of the viscosity model proposed in this work. Deviations of up to 0.138 Pa.s are observed, which corresponds to an error of about 5.26 %. The deviations for the Grunberg-Nissan mixing law are reported for ternary data in Table 5.9.

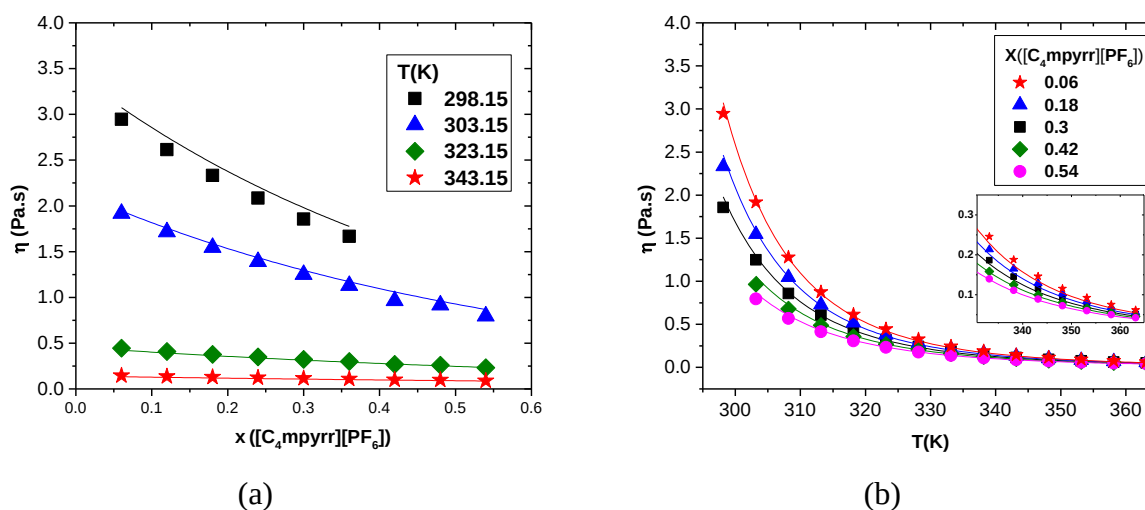


Figure 5.16 Grunberg-Nissan predictions for the viscosity of $[C_4mpy][PF_6]$ (1)- $[C_4mpip][PF_6]$ (2)- $[C_4mpyrr][PF_6]$ (3) ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$ as a function of: (a) $[C_4mpyrr][PF_6]$ mole fraction and (b) temperature.

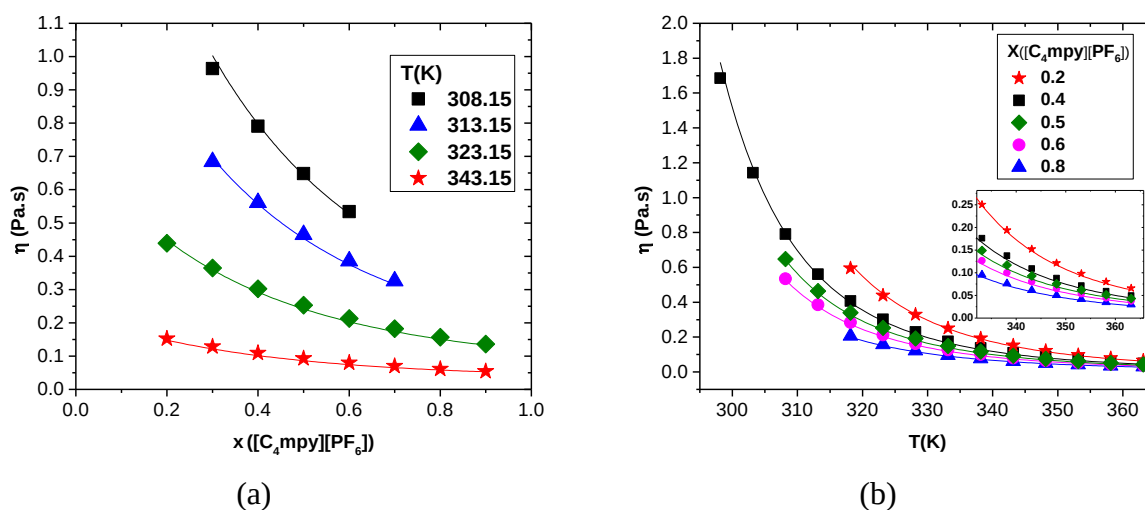


Figure 5.17 Grunberg-Nissan predictions for the viscosity of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$ as a function of: (a) [C₄mpy][PF₆] mole fraction and (b) temperature.

Table 5.9 Deviations of the Grunberg-Nissan mixing law for predicted ternary data

Isoplethal section	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (Pa.s)	Max ARD (%)
$x_{[C_4mpy][PF_6]} = 0.4$	4.99	0.138	5.26
$\frac{x_{[C_4mpyrr][PF_6]}}{x_{[C_4mpyrr][PF_6]} + x_{[C_4mpip][PF_6]}} = 0.6$	4.85	0.090	5.35
Total	4.92		

Figures 5.18 and 5.19 show that both approaches systematically overestimate the viscosity at low temperatures. Yet, the proposed model narrows the error range without any additional parameter.

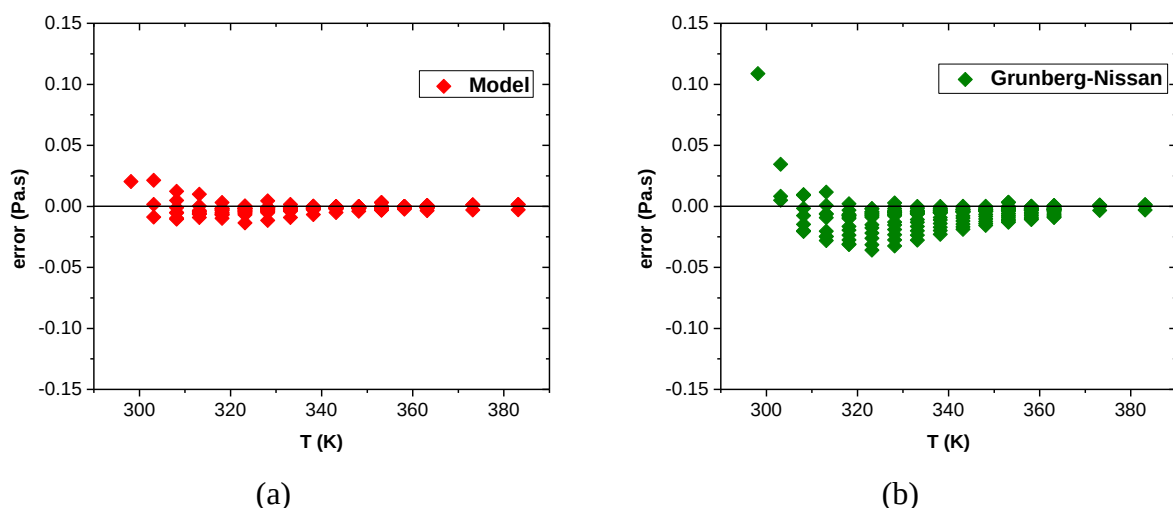


Figure 5.18 Absolute deviations between the fitted and the experimental unary and binary viscosities for (a) the proposed viscosity model and (b) the Grunberg-Nissan mixing law

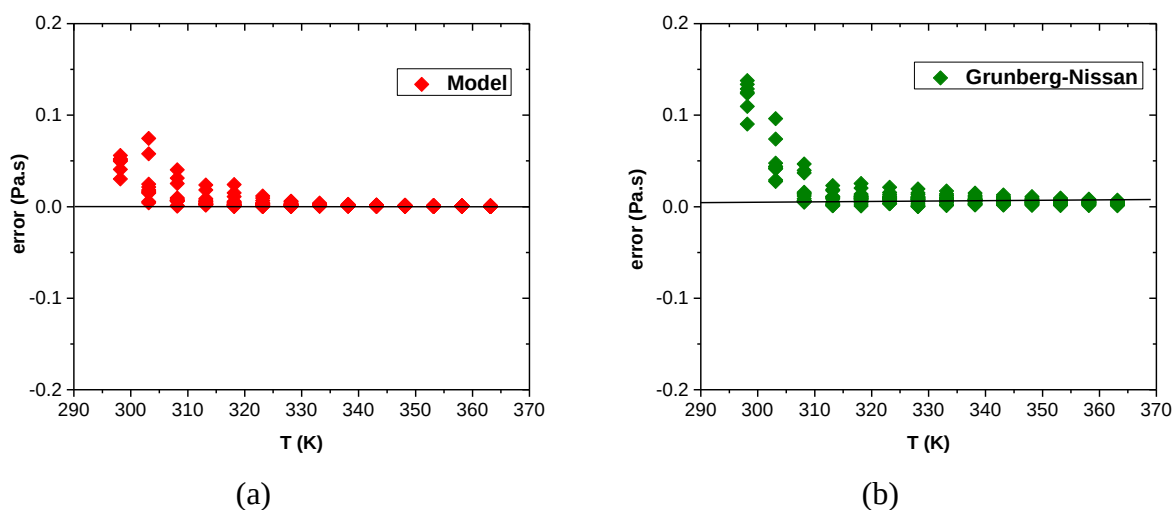
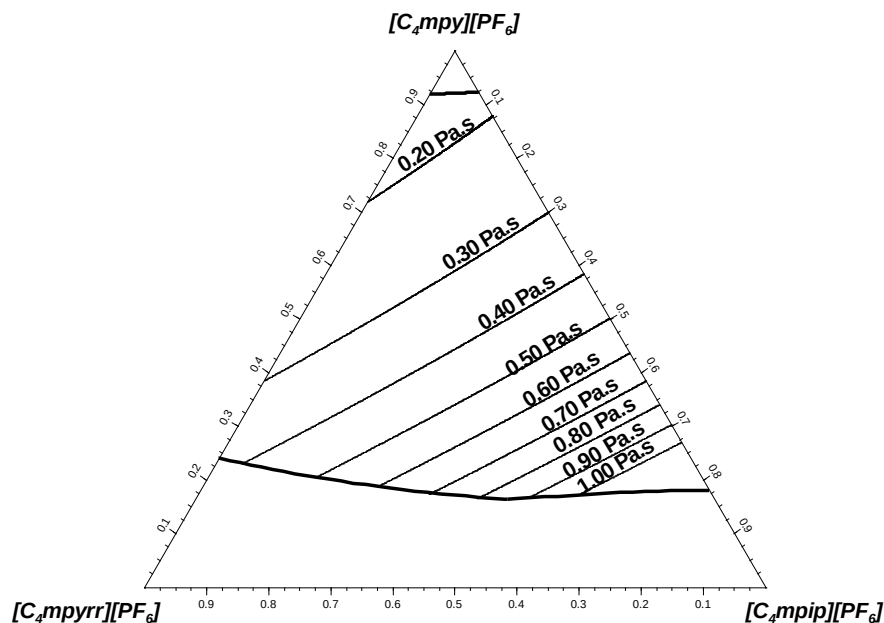


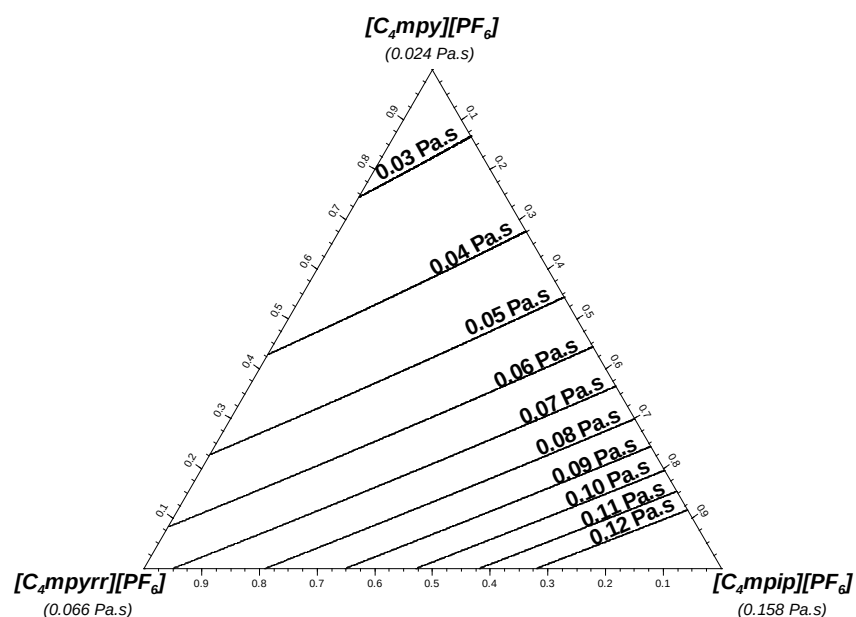
Figure 5.19 Absolute deviations between the predicted and the experimental ternary viscosities for (a) the proposed viscosity model and (b) the Grunberg-Nissan mixing law

The purpose of the proposed viscosity model is to be able to assess the viscosity of ternary melts at any temperature and composition. In order to map the viscosity on the entire composition range at a desired operating temperature, one can plot iso-viscosity curves on the relevant isothermal section. This makes it possible to easily visualize the compositions of interest for a targeted viscosity at a given temperature. The predicted iso-viscosity curves at 318 and 363 K for

$[C_4mpyrr][PF_6]$ - $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ ternary melts over the entire composition range are shown in Figure 5.20. In each case, the iso-viscosity curves are only drawn in the region of composition where no solid phase precipitates.



(a)



(b)

Figure 5.20 Predicted iso-viscosity curves with the proposed model for $[C_4mpy][PF_6]$ - $[C_4mpyrr][PF_6]$ - $[C_4mpip][PF_6]$ melts at: (a) 318 K and (b) 363 K

To the best of our knowledge, this is one of the first attempts to derive model parameters for the viscosity of binary mixtures of ionic liquids using data below the temperature of fusion of the pure components, with a minimum number of adjustable parameters. The error and the temperature seem to be correlated, which suggests that the problem stems from the temperature dependence used in the model.

Crespo *et al.* mentioned a similar issue while attempting to model the viscosity of Deep-Eutectic solvents using the Free Volume Theory [234]. These authors reported the inability of the three-parameter model to reproduce the viscosity over the entire temperature range and suggested to introduce additional parameters via the temperature dependence of the overlap parameter. However, to retain an economical model (three parameters for each pure component and 1 binary parameter), they simply reduced the temperature range considered and avoided fitting low-temperature viscosities which were not of interest for practical applications anyway.

However, the addition of adjustable parameters does not seem to correct this problem. In the work of Mjalli and Naser [237] describing a model adapted from Eyring's theory and the VFT equation and applied to the viscosity of choline chloride-based Deep-Eutectic solvents (DES), significant deviations were observed at low temperatures, even with 7 adjustable parameters derived for the binary mixture.

According to equation (91), the configurational entropy for a pure liquid has the following temperature dependence:

$$S_c(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (101)$$

We attempted to fit the configurational entropy $S_c(T)$ of liquid $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ derived by Ribeiro [250] from previous heat capacity measurements [257], using equation (101). The results are displayed in Figure 5.21.

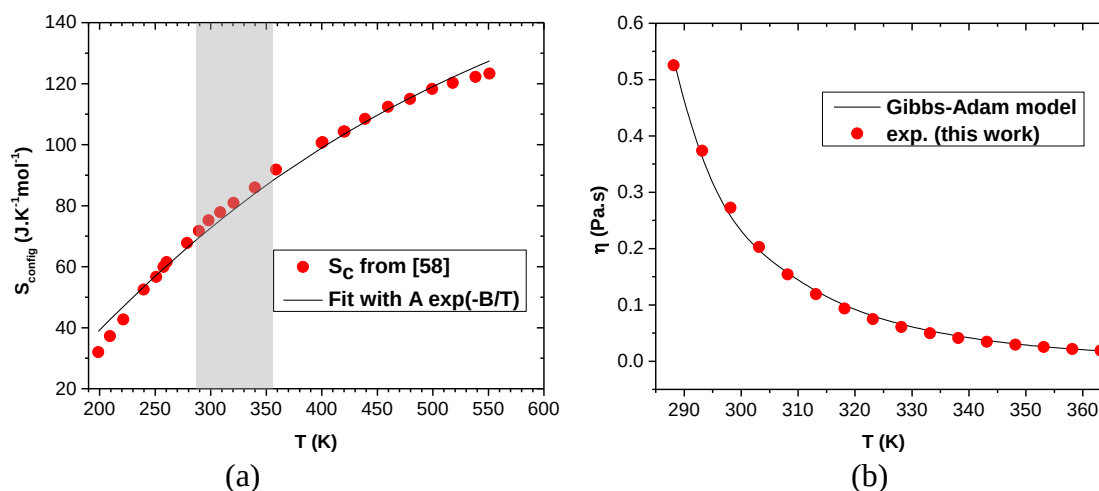


Figure 5.21 (a) Fit of the configurational entropy of liquid $[C_4mim][PF_6]$ [250] with equation (101). The highlighted area is the temperature range used for the fit of the viscosity of $[C_4mim][PF_6]$; (b) Fit using the Gibbs-Adam equation (90)

As can be seen in Figure 5.21, while the agreement seems acceptable in the temperature range of interest (highlighted), the extrapolation in the supercooled region leads in this case to an overestimation of $S_c(T)$, meaning that this expression for the configurational entropy, although simple, is not appropriate (at least for this type of ionic liquids) and may explain the observed discrepancies at low temperatures.

Considering the complex and diverse interactions in pure ionic liquids and their mixtures, it seems reasonable to assume a nontrivial dependence on the temperature and composition of the mixture's configurational entropy. This gives perspective for future work on the determination of the configurational entropy of ionic liquid mixtures to further understand the relationship between structure and dynamics in glass-forming ionic liquids.

5.5 Conclusions

In this work, new viscosity and density data for the $[C_4mpyrr][PF_6]$, $[C_4mpy][PF_6]$ and $[C_4mpip][PF_6]$ ionic liquids and their binary and ternary mixtures were measured. Preliminary determination of the binary and ternary phase diagrams using DSC measurements and phase equilibria calculations with the FactSage thermochemical software [21] made it possible to measure the density/viscosity over the widest possible ranges of temperature and composition. The liquid solution was modelled using the Modified Quasichemical Model [26] and the solid solutions were

described with the Compound Energy Formalism [248]. The used approach was similar to that in our previous work on a common-anion quaternary system consisting of the shorter-chain analogues of the ionic liquids studied in this work ([C₃mpyrr][PF₆], [C₃mpy][PF₆], [C₃mpip][PF₆] and [C₃mim][PF₆]) [245].

The mixing behavior of the C₄ ILs is akin to the C₃ analogues: the [C₄mpyrr][PF₆]-[C₄mpip][PF₆] system displays extensive solid solubility due to the similar cation structure of the pure components, whereas the two binary systems comprising [C₄mpy][PF₆] exhibit a simple eutectic behavior with negligible solid solubility. In all cases, the liquid phase behavior was close to ideal with small Gibbs energy of the pair-exchange reactions ($\Delta g_{AB/PF_6} < 1 \text{ kJ/mol}$). The ternary phase diagram of the system [C₄mpyrr][PF₆]-[C₄mpy][PF₆]-[C₄mpip][PF₆] was calculated from the optimized binary parameters using an asymmetric interpolation method with [C₄mpy][PF₆] as the asymmetric component. No ternary excess parameter was introduced nor were the binary parameters adjusted to fit the ternary phase equilibria data. The agreement was overall satisfactory except for thermal transitions observed in the isoplethal section at constant 40 mol % [C₄mpy][PF₆] which were not accounted for by the thermodynamic model and, interestingly enough, were also observed by Mirarabrazi *et al.* [245] for the C₃ analogues over the same composition range. Those were believed to correspond to metastable phase equilibria; the results in this work tend to support this hypothesis. Further investigation using structural studies is recommended for future work.

The viscosity data allowed to parametrize a new viscosity model for mixtures based on the MYEGA equation [29] and to test its predictive ability on ternary mixtures. The new model was compared to the Grunberg-Nissan mixing law using the same number of adjustable parameters. Both approaches tend to overestimate the viscosity at low temperatures with our model exhibiting somewhat smaller deviations (Max $\Delta\eta$ 0.075 vs 0.138 Pa.s). A fit of the configurational entropy of liquid [C₄mim][PF₆] from Ribeiro [250] over a large temperature range suggests that the expression proposed by Mauro *et al.* [29] may not be appropriate for this type of liquids, which would explain the discrepancy observed. Nevertheless, the proposed approach gives satisfactory results, especially for predictions in ternary mixtures (AARD of 1.28 %) with a simple expression for the configurational entropy and few adjustable binary parameters.

As a fair number of common-ion ionic liquid mixtures show little deviation from ideality, one could estimate the pair fractions from the mole fractions, thus adding to the simplicity of the model.

However, this approximation would be insufficient in the case of non-ideal liquid mixtures and is incorrect for ternary reciprocal mixtures (i.e. with two different anions and two different cations: $[A][X]-[B][Y]$) for which quadruplet fractions must be used. The application of the proposed model to such mixtures would test its ability to capture the composition dependence of viscosity in the case of substantial deviations from ideality.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was developed within the scope of the project CICECO-Aveiro Institute of Materials, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financed by national funds through the FCT/MEC and when appropriate co-financed by FEDER under the PT2020 Partnership Agreement. The modeling part of this project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery Grant RGPIN 435893-2013). Anya F. Bouarab acknowledges a MITACS Globalink Research Award for her 12-week experimental internship at CICECO-Aveiro Institute of Materials. Olga Stolarska is grateful to the European Union for the support via grant no. POWR.03.02.00-00-I023/17 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development. Marcin Smiglak acknowledges financial support from the National Science Centre (Poland), project SONATA (No. 2011/03/D/ST5/06200).

CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : VISCOSITY OF A TERNARY RECIPROCAL SYSTEM CONSISTING OF 1-ALKYLPYRIDINIUM HALIDES

Anya F. Bouarab¹, Olga Stolarska², Jean-Philippe Harvey¹, Marcin Smiglak³ and Christian Robelin^{1,*}

¹ Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succursale “Downtown”, Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada

² Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

³ Poznan Science and Technology Park, Adam Mickiewicz University Foundation, Poznań, Poland

* Corresponding author (e-mail: christian.robelin@polymtl.ca)

Article submitted for publication in “Industrial and Engineering Chemistry Research”

Abstract :

Ionic liquid mixtures with both different cations and anions (i.e. ternary reciprocal mixtures) are often formally treated as binary mixtures. Mixing laws for binary mixtures are inappropriate for ternary reciprocal mixtures as they do not account for both attractive and repulsive interactions between ions in those liquids. In this work, the viscosity of the [C₂py],[C₄py]//Cl,Br ternary reciprocal system (where [C_npy]=1-alkylpyridinium) and all its common-ion binary and unary subsystems was measured over the entire composition range from temperatures close to the liquidus up to about 200°C. A new viscosity model was proposed to describe the viscosity of ternary reciprocal mixtures more rigorously by accounting for all ion-ion interactions. The robustness of the proposed viscosity model was discussed in comparison with other approaches proposed in the literature. Anomalous discrepancies for the low-temperature viscosity data were observed close to the center of the reciprocal square (consisting of an equimolar mixture of the four pure salts [C₂py]Cl, [C₂py]Br, [C₄py]Cl and [C₄py]Br) and could not be accounted for by any of the approaches considered.

6.1 Introduction

Ionic liquids are, by definition, liquids that are composed solely of ions, i.e. molten salts. The denomination “ionic liquid” is nowadays used to differentiate organic-ion salts with a low melting point (typically below 100 °C), like 1-butyl-imidazolium chloride, and inorganic salts like NaCl which melts at 800 °C. This distinction became necessary as those salts with unique properties formed a whole new class of compounds. Organic and bulky ions permit the salt to remain liquid even below room temperature in some cases, due to weakened electrostatic interactions and packing inefficiency in the crystalline phase. Ionic liquids generally feature a low vapor pressure because of their strong coulombic interactions. This low volatility and the chemistry of molecular organic compounds are thus combined in a single solvent. This means they could be recyclable and somewhat safer alternatives to common organic solvents in many applications [4]. Another interesting feature is the fact that ionic liquids consist of one cation and one anion, each with its own contribution to the physicochemical properties of the salts. This led to an exponentially increasing interest in ionic liquids, with an estimated number of 20 000 patents filed worldwide by the end of 2018[18]. Indeed, since their introduction as designer solvents in the early 2000s[6], many efforts were put in by scientists to fine-tune the properties of ionic liquids through variation of cation-anion combinations, grafting of a functional group for specific tasks[63], or mixtures of ionic liquids [8]. Mixing has the advantage of being generally cheaper than other options as it does not require new synthetic routes. It also allows to explore a higher number of possible n-ion combinations ($n \geq 3$). Mixtures of ionic liquids have been studied for their potential application as electrolytes[31, 38, 40-42, 232, 233], biopolymer solvents [48, 49, 51], and CO₂ absorption systems[55, 56, 59, 60] among many others. Ionic liquids are also of interest from a fundamental point of view. The nature of their interactions is complex (electrostatic interactions, dispersive interactions, π interactions, hydrogen bonds...) and their dynamics constitute a challenge in condensed matter science. Mixtures of ionic liquids have been studied using spectroscopy or molecular dynamics simulations to get an insight of their structural and dynamic properties [83, 273-277].

In general, the physicochemical properties of ionic liquid mixtures such as density, viscosity, and electrical conductivity are interpreted on the basis of the properties of the pure compounds using simple mixing rules[58]. While this may be appropriate in the case of common-ion systems, it

ignores the principle that salts dissociate in mixtures and that the original combination of cation and anion is immaterial. Therefore, one must think in terms of individual ions instead of components[278]. For instance, a mixture of two ionic liquids with two different cations and anions, [A][X] and [B][Y], is not strictly speaking a binary mixture but a ternary reciprocal mixture. One could have obtained the same mixture by mixing in appropriate proportions the three salts [A][Y], [B][X] and [A][X], or [A][Y], [B][X] and [B][Y]. Therefore, the contribution of all four ions must be considered as the nature of interaction of $[B]^+$ and $[X]^-$ could be affected by the presence of both $[A]^+$ and $[Y]^-$. The [A][X] - [B][X] - [A][Y] - [B][Y] system, which includes the two diagonal sections [A][X]-[B][Y] and [A][Y]-[B][X], is indeed a "ternary" system since it consists of four ionic species and the following condition of electroneutrality is respected at any composition inside the reciprocal square :

$$n_{[A]^+} + n_{[B]^+} = n_{[X]^-} + n_{[Y]^-} \quad (102)$$

In general, the properties of such mixtures were found to be markedly different from those of the composition-weighted average of the corresponding pure components[38, 42, 56, 72, 73], as expected from classical thermochemistry.

In this work, the focus is on viscosity as it is of interest from both practical and fundamental perspectives. In the former, viscosity affects process performance in terms of mass and charge transport and energy requirements, while in the latter it gives an insight into variations with composition of the dynamics and structure of the liquid. The temperature is also an important variable as viscosity can change dramatically with temperature. This is particularly true for several ionic liquids described as “fragile”[95, 271, 279, 280] which means, among other things, that their dynamic properties (i.e viscosity, conductivity, diffusivity) change faster with temperature than with a simple Arrhenius law. Binary mixtures of ionic liquids often exhibit a simple eutectic behavior with liquidus temperature depression. A broader temperature range thus becomes available, allowing for the use of ionic liquids with higher melting points in relevant low-temperature applications but also causing the viscosity to vary on a larger scale. In this work, the viscosity of the [C₂py], [C₄py]//Cl, Br ([C_npy]= 1-alkylpyridinium) ternary reciprocal system and all of its common-ion binary and unary subsystems was measured at atmospheric pressure over the largest composition and temperature ranges possible. These ionic liquids were among the first ionic liquids to be investigated in the form of mixtures with aluminium chloride[281] for the

electrodeposition of aluminium[33], the electrochemical oxidation of alkyl-aromatic[34] and organometallic[35] compounds or as battery electrolytes[282] but became disregarded due to the instability of the chloroaluminate ion towards air and water. More recently, they were used in the light-emitting layer of electroluminescent devices[283], in wet coatings for the preparation of conductive thin-films[284], and in fluid storage and purification systems[285]. The viscosity data obtained in this work were used to calibrate and assess a new viscosity model based on the MYEGA equation[29] and the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA)[26] whose formalism allows to account for each ion and all possible cation-cation, anion-anion, and cation-anion energetic interactions simultaneously and its impact on the configurational entropy of mixing.

To the best of our knowledge, this is the first viscosity modelling attempt on a ternary reciprocal system and all its common-ion binary subsystems below the melting point of the corresponding pure components. The majority of viscosity models presented in the literature based on Free Volume Theory[189, 191], Hard-sphere theory[207], Eyring activated-state theory[180, 181] and the geometric similitude concept[213] do not feature a composition dependence adapted to ternary reciprocal mixtures and formally treat them as binary mixtures. Fillion and Brennecke[73] pointed out this limitation in common mixing laws for viscosity such as Grunberg-Nissan[118] and proposed a simple approach to describe the viscosity of ternary reciprocal mixtures using the contribution of all possible pure ionic liquids obtained by the combination of cations $[A]^+$ and $[B]^+$, and anions $[X]^-$ and $[Y]^-$. However, this approach is limited as it does not consider all ion-ion interactions, nor can it predict short-range ordering in the mixture. In addition, none of these approaches have been tested for eutectic mixtures of ionic liquids below the melting point of their corresponding pure components. This is because data below the melting point of the corresponding pure components are still scarce in the current literature. We are only aware of the recent works of Vieira *et al.*[30] and Yambou *et al.*[31] whose viscosity data for common-cation binary mixtures cover large composition and temperature ranges. While some ternary reciprocal mixtures have been studied[38, 72, 73, 92, 93], there are generally not enough data to derive model parameters since viscosity data are necessary for all corresponding unary and binary common-ion subsystems.

This work is a follow-up on the experimental thermal properties study [286] and thermodynamic modelling[37] of the $[C_2py], [C_4py]//Cl, Br$ ternary reciprocal system and is part of a larger project

involving the development of robust models and extensive databases for the thermodynamic and physicochemical properties of multicomponent ionic liquid systems.

6.2 Materials and methods

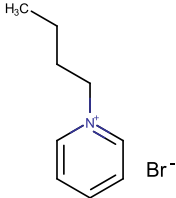
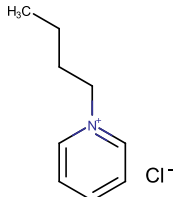
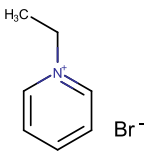
6.2.1 Pure ionic liquids

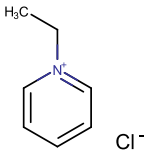
The organic salts [C₂py]Br, [C₄py]Br and [C₄py]Cl were purchased from IoLiTec (Heilbronn, Germany) with purities higher than 99 mass %. The fourth organic salt, [C₂py]Cl, was synthesized via a procedure described previously [286]. [C₂py]Cl was characterized using NMR spectroscopy measurements and its purity based on ¹H-NMR and ¹³C-NMR analysis was 99.5%.

All four salts were thoroughly dried before their utilisation in the experiments, at 333K under a high vacuum (0.1 Pa) for 72h. Their chemical identity and absence of any organic impurities were verified by ¹H-NMR and ¹³C-NMR.

The names, chemical structures along with the reported melting temperatures of all ionic liquids investigated in this work are reported in Table 6.1.

Table 6.1 IUPAC names, chemical structures, and melting temperatures T_m of the ionic liquids investigated in this work

Ionic liquid	IUPAC name	Structure	T_m (K) [37, 286]
[C ₄ py]Br	N-butylpyridinium bromide		380
[C ₄ py]Cl	N-butylpyridinium chloride		408
[C ₂ py]Br	N-ethylpyridinium bromide		395

Ionic liquid	IUPAC name	Structure	T_m (K) [37, 286]
[C ₂ py]Cl	N-ethylpyridinium chloride		390

6.2.2 Preparation of ionic liquid mixtures

Each set of mixtures A + B was prepared at concentrations ranging gradually from 100 mol% of component A to 0 mol% of component A (i.e. 100 mol% of component B) with a step of 10 mol% in molar fraction composition. Separately, when relevant, a sample with a composition corresponding to the eutectic mixture reported by Stolarska *et al.*[286] was prepared. For each mixture, the corresponding amounts of the pure salts were weighed on a RADWAG XA 82/220/2X analytical balance with ± 0.0001 g uncertainty, introduced into a 10 ml glass vial, heated, mixed in liquid state, and immediately taken for analysis.

6.2.3 Viscosity measurements

Viscosity measurements were performed upon heating using a rotational rheometer AR 2000 ex (TA Instruments) equipped with a 40 mm Peltier steel plate, with a fixed shear rate of 50 s^{-1} , a gap of 1 mm and a constant heating rate of 10 K/min. Measurements for all compositions investigated were performed three separate times on freshly prepared samples (although the water content was variable, it was always lower than 0.18 weight % and the various series of viscosity measurements performed for each sample had a good reproducibility). For each mixture, the temperature range was selected depending on the melting and decomposition temperatures of both salts present in the mixture, and also the liquidus temperature of the mixture calculated from the thermodynamic model previously developed for the [C₂py],[C₄py]/Cl,Br system [37]. The uncertainty for the temperature is $\pm 1\text{K}$.

6.2.4 Water Content

Water content in pure ionic liquids and ionic liquid mixtures prepared for viscosity measurements was determined using a Karl-Fischer titration apparatus (915 KF Ti-Touch Metrohm, Switzerland) equipped with 800 Dosino dosing drive. The measuring system was used with dedicated chemicals, HYDRANAL Titrant 2 and HYDRANAL Solvent (Honeywell Fluka). The analysis was carried out at room temperature with a drift value below 20.0 $\mu\text{l}/\text{min}$. The samples' weight was determined within 0.0001 g accuracy. The average result from a minimum of three measurements was considered as the final water content.

6.2.5 Modelling

The thermodynamic calculations were performed with the FactSage thermochemical software[21]. The parameters of the viscosity model were obtained by regression using a Levenberg-Marquardt algorithm as implemented in the optimize module of the Scipy computing library[247].

6.3 Theory

The proposed viscosity model is based on the empirical equation MYEGA[29] derived from the Gibbs-Adam theory[100]. The latter defines the liquid as an ensemble of cooperative rearranging regions of temperature-dependent size, and relates the relaxation time to the probability of rearrangement and the region size to the configurational entropy:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{A}{TS_c(T)}\right) \quad (103)$$

In equation (90), η_{∞} is a prefactor independent of temperature and represents the extrapolated infinite-temperature viscosity; $S_c(T)$ is the configurational entropy of the liquid and is usually derived from heat capacity measurements; and A is a pseudo-activation energy for the cooperative rearrangement per particle and is left as a fitting parameter.

Mauro *et al.*[29] used the temperature-dependent constraint model by Naumis[101] and proposed a simple expression for the configurational entropy :

$$S_c(T) = 3k_B N_A \ln \Omega \exp\left(-\frac{H}{RT}\right) \quad (104)$$

In equation (91), k_B is the Boltzmann constant, N_A is Avogadro's number, Ω represents the number of degenerate configurations per degree of freedom and H is the activation energy for breaking a constraint.

Substituting equation (91) into equation (90), one obtains the equation originally proposed by le Châtelier[102] and Waterton[103]:

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{B(x)}{T} \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right)\right) \quad (105)$$

$$B(x) = \frac{A}{3k_B N_A \ln \Omega} \text{ and } C(x) = \frac{H}{R}$$

The parameters $B(x)$ and $C(x)$ are composition dependent. According to Zheng and Mauro[99], the high-temperature limit of viscosity η_∞ is a constant equal to $10^{-2.89}$ Pa.s for oxides. For ionic liquids, this value is expected to be lower and we chose in a previous model for a $[\text{PF}_6]$ -based common-anion ternary ionic liquid system the value of $10^{-3.5}$ Pa.s, closer to what is typically obtained for ionic and molecular liquids[29]. This value was retained in the present work.

For the composition dependence of the pseudo-activation energies B and C , both first-nearest neighbour (i.e. cation-anion) and second-nearest neighbour (i.e. cation-cation and anion-anion) interactions were considered using a Modified Quasichemical formalism:

$$B(x) = \sum_l \sum_k \sum_j \sum_i \beta_{ijkl} x_{ijkl} ; C(x) = \sum_l \sum_k \sum_j \sum_i \gamma_{ijkl} x_{ijkl} \quad (106)$$

where x_{ijkl} is the quadruplet mole fraction obtained from the Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA)[26]. This formalism accounts for the non-random distribution of species due to their interactions. In order to describe the configurational entropy of mixing, entities of variable size depending on the complexity of the mixture (pairs, quadruplets...)

are randomly distributed. This is relevant in the case of ionic liquids since both the anions and cations are not expected to distribute randomly even in the liquid phase, because of the attractive (first-nearest-neighbour) and repulsive (second-nearest-neighbour) coulombic interactions. The cations and anions are therefore distributed on their respective sublattice and constitute quadruplets (Figure 6.1) that mix randomly, constrained by an elemental mass balance. The use of lattices is not to be confused with long-range order (as in crystalline state) but is a conceptual way of easily treating short-range order in molten salts. The equilibrium quadruplet composition of the melt at given nPT conditions is determined by minimizing the total Gibbs energy of the liquid phase.

In this work, the quadruplet mole fractions in the liquid phase were calculated from the thermodynamic model previously developed for the [C₂py],[C₄py]//Cl,Br system[37] and compatible with the FactSage thermochemical software[21].

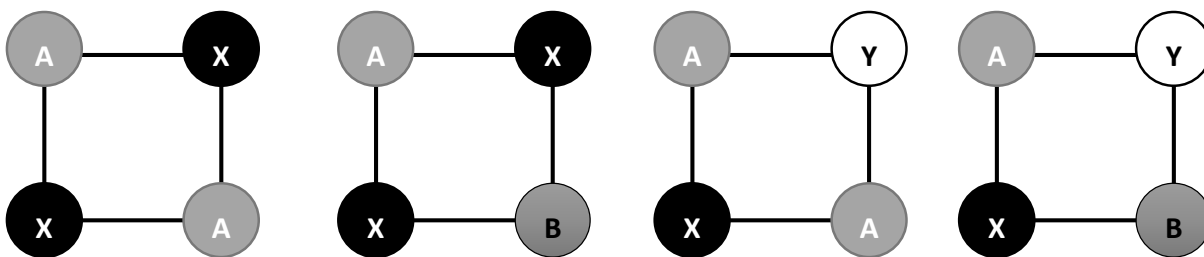


Figure 6.1 Examples of quadruplets in a ternary reciprocal A,B//X,Y salt mixture (A,B are two cations, and X,Y are two anions)

The viscosity parameters for the two common-anion binary subsystems are estimated from the corresponding common-anion binary viscosity data using the following mixing rule:

$$\beta_{ijkk} = (1 - k_{ij})\sqrt{B_i B_j} ; \gamma_{ijkk} = (1 - k_{ij})\sqrt{C_i C_j}$$

$$k_{ij} = \begin{cases} K, & \text{for } i \neq j \\ 0, & \text{for } i = j \end{cases} \quad (107)$$

where B_i and C_i (respectively B_j and C_j) are the parameters in equation (92) obtained by best reproducing the available viscosity data for pure liquid ik (respectively jk). K is an adjustable parameter. Similar equations are used for the two common-cation binary subsystems. The two reciprocal parameters β_{ijkl} and γ_{ijkl} in equation (94) are calculated by regression of ternary reciprocal

viscosity data. There is only one adjustable parameter (K) for each of the four common-ion binary subsystems.

6.4 Results and discussion

The viscosities of all pure compounds, common-ion binary mixtures and ternary reciprocal mixtures (along the two diagonal sections) were measured from the closest possible temperature to the liquidus temperature of each composition reported by Stolarska *et al.*[286] and Mirarabrazi *et al.*[37], up to about 465 K. The corresponding data are given in the *Supporting Information*.

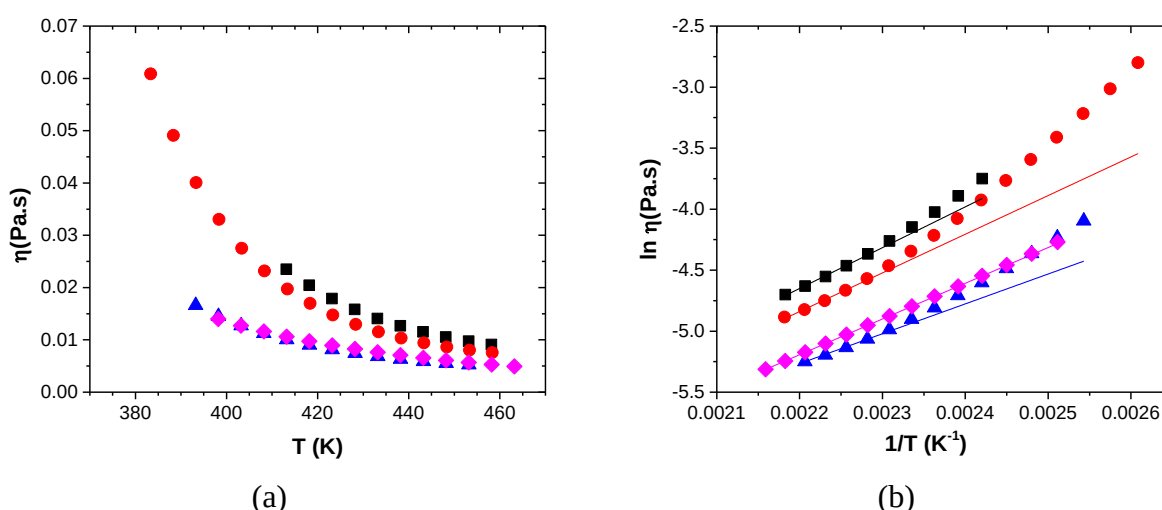


Figure 6.2 (a): Viscosity of pure ionic liquids (red ● : [C₄py]Br ; black ■ : [C₄py]Cl; blue ▲ : [C₂py]Cl ; pink ◆ : [C₂py]Br); (b) Corresponding Arrhenius plots (The lines are linear fits to $\ln \eta = f(1/T)$ in the high-temperature range $T > 435$ K)

The viscosity of the four pure ionic liquids investigated in this work is shown in Figure 6.2(a). The longer-chain ionic liquids exhibit a markedly higher viscosity than their shorter-chain counterparts. It is not surprising as this trend has been reported in the literature[287]. A longer alkyl chain increases the Van der Waals interactions between the cations' nonpolar tails and leads to entanglement of the alkyl chains, reducing the mobility of ions in the liquid. The aggregation of alkyl chains in ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium ([C_nmim], $n \geq 4$), a cation of similar structure, to form nanostructured solvents comprising polar and nonpolar regions has been widely evidenced by fluorescence spectroscopy[288], molecular dynamics simulations[289, 290],

and X-ray diffraction data[291, 292], to name a few. A comprehensive literature review of structural studies of ionic liquids is available[2].

No marked difference was observed between the magnitudes of the viscosity of a chloride-based ionic liquid and its bromide counterpart, as both halides have close ionic radii. The interaction energies of ion pairs $[\text{C}_4\text{mim}]^+ \text{X}^-$ (where $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) were assessed from *ab initio* calculations and both $[\text{C}_4\text{mim}]^+ \text{Cl}^-$ and $[\text{C}_4\text{mim}]^+ \text{Br}^-$ pairs featured the same preferred location of anion with interaction energies within 2 kcal/mol, the electrostatic interactions being higher for the more electronegative Cl^- [293].

Arrhenius plots (i.e. graphs of the natural logarithm of viscosity as a function of the reciprocal of temperature) are represented in Figure 6.2(b) and permit a better visualization of the variation of viscosity with temperature. Angell classified liquids as either “strong” or “fragile” depending on the curvature of $\ln \eta$ when the temperature is lowered towards the glass transition[94]. Strong liquids show little deviation from Arrhenian behaviour and $\ln \eta$ versus $1/T$ is then a straight line according to:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (108)$$

Fragile liquids lack well-defined short-range order and their configurational entropy is expected to vary significantly with temperature, which leads according to equation (90) to a non-Arrhenian behaviour. Fits of the high-temperature viscosity data ($T > 435 \text{ K}$) with equation (108) were performed. Extrapolations of the fitted lines at low temperature allowed for better visualization of departure from Arrhenian behavior. All pure ionic liquids studied in this work exhibit non-Arrhenian behavior in the temperature range investigated except for $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ (Figure 6.2(b)). While the viscosity of the latter is close to that of its chloride counterpart, the temperature dependences of the viscosities of both ionic liquids are different. This observation suggests that the liquid structure of the chloride IL is more subject to change with temperature than for the bromide salt in the case of the 1-ethylpyridinium cation. For the 1-butylpyridinium ionic liquids, it seems that this trend is reversed, with $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ being more fragile than $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ although the accessible temperature ranges might not be large enough to conclude.

The aggregation of alkyl chains was also evidenced by vibrational spectroscopy[294] and MD simulations[295] in pyridinium ionic liquids, similarly to imidazolium ionic liquids. While the

extent of nonpolar domains was primarily dependent on the length of the alkyl chain for imidazolium-based ionic liquids, it was found to be more dependent on the nature of anion in the case of the pyridinium-based ionic liquids[294]. The structure in ionic liquids seemingly as similar as $[C_n\text{py}]\text{Br}$ and $[C_n\text{py}]\text{Cl}$ may actually be completely different and could explain the different trends observed for the temperature dependence of viscosity.

The optimized parameters of equation (92) for the four pure ionic liquids and the corresponding average absolute relative deviations (AARD) calculated with equation (99) are reported in Table 6.2.

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\eta_{calc}(T_i) - \eta_{exp}(T_i)|}{\eta_{exp}(T_i)} 100 \% \quad (109)$$

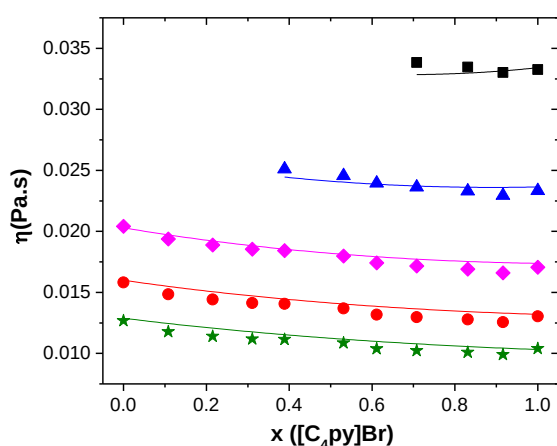
Table 6.2 Optimized parameters of equation (92) for pure ionic liquids

IL	B	C	AARD (%)
[C₄py]Br	220	850	2.78
[C₂py]Br	469	466	0.71
[C₄py]Cl	384	631	1.42
[C₂py]Cl	295	654	1.32

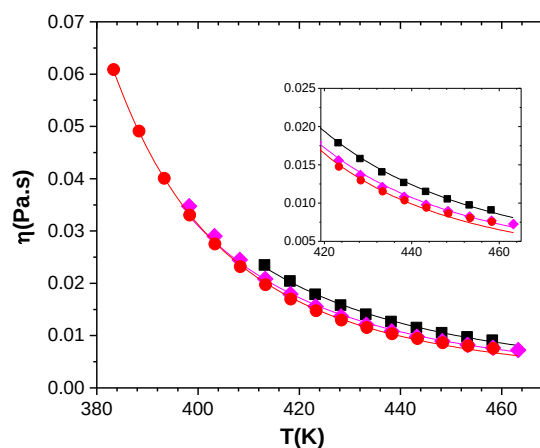
The viscosity of all common-ion binary mixtures was fitted with the model described in section 6.3. For the sake of clarity, results for only a few selected compositions and temperatures are presented here in Figures 6.3-6.6. The optimized common-ion binary parameters k_{ij} together with the AARD, the maximum absolute deviation value in mPa.s (Max $\Delta\eta$) and its corresponding relative deviation (Max ARD) are reported in Table 6.3. The viscosity of the common-cation binary mixtures (i.e. where only the anionic site fraction is varied) stays nearly constant with composition over the entire temperature range studied (Figures 6.3-6.4). On the contrary, the viscosity of the common-anion binary mixtures increases significantly upon increasing the $[C_4\text{py}]^+$ concentration (Figures 6.5-6.6). This effect is more dramatic at low temperatures, where Van der Waals interactions gain importance, thus inducing entanglement of the alkyl chains and increasing the viscosity of the binary mixture.

Table 6.3 Optimized parameters for the common-ion binary systems and corresponding deviations

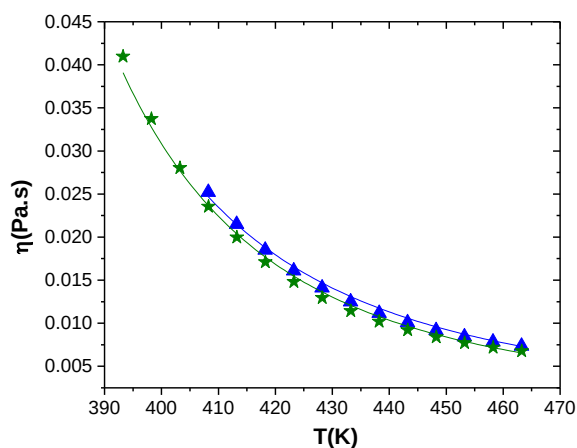
	k_{ij}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (mPa.s)	Max ARD (%)
[C ₄ py]Cl-[C ₄ py]Br	0.0127	3.21	1.9	5.52
[C ₂ py]Cl-[C ₂ py]Br	0.0068	0.84	0.2	1.77
[C ₂ py]Br-[C ₄ py]Br	0.0073	3.26	9.9	8.65
[C ₂ py]Cl-[C ₄ py]Cl	-0.0037	6.65	4.1	6.58
Total		3.60		



(a)



(b)



(c)

Figure 6.3 Calculated (fitted) and experimental viscosity of [C₄py]Cl-[C₄py]Br common-cation binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of [C₄py]Br at 438.15 K (green ★), 428.15 K

(red ●), 418.15 K (pink ◆), 408.15 K (blue ▲), and 398.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.53 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.31 (blue ▲), 0.71 (green ★).

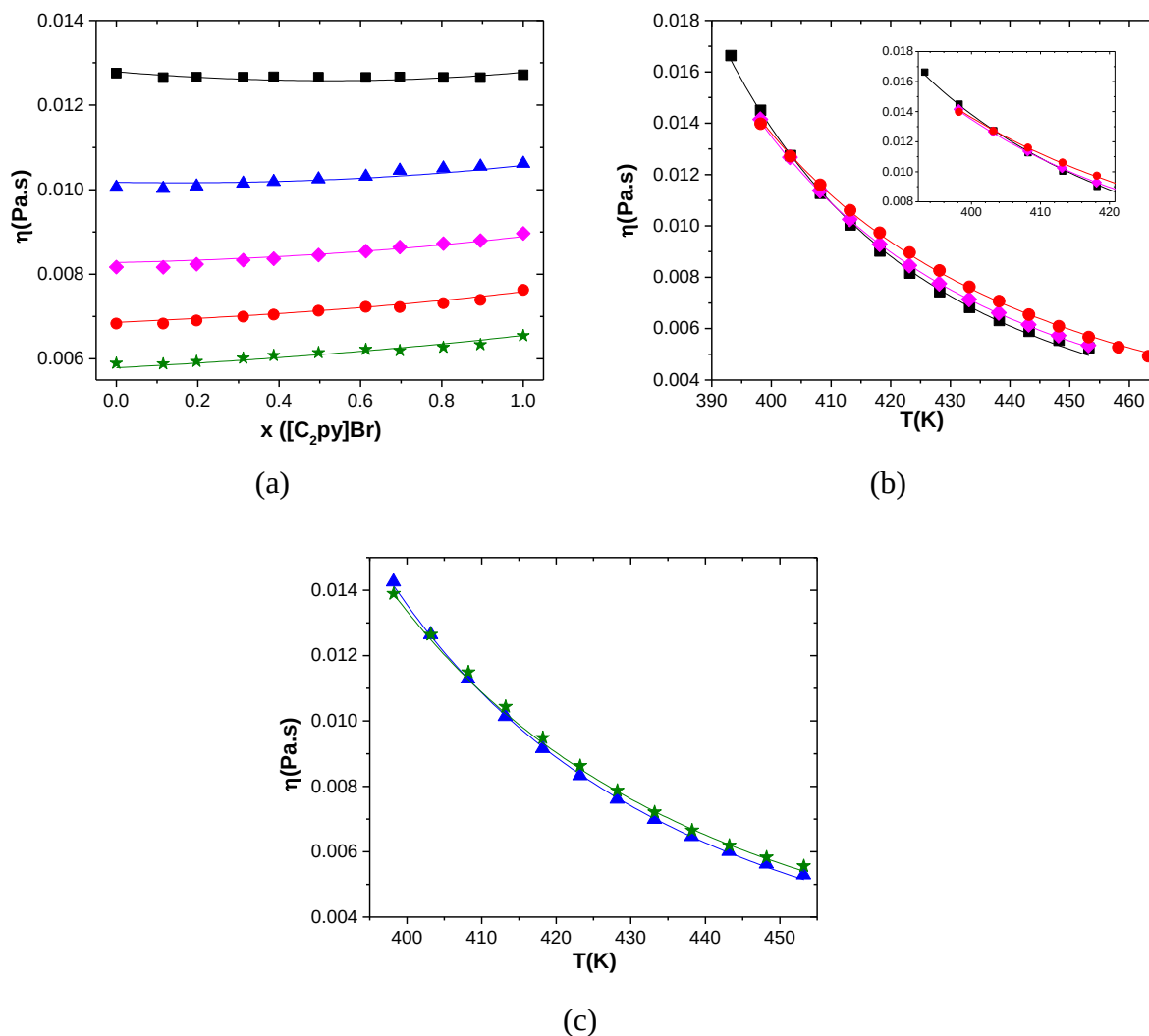
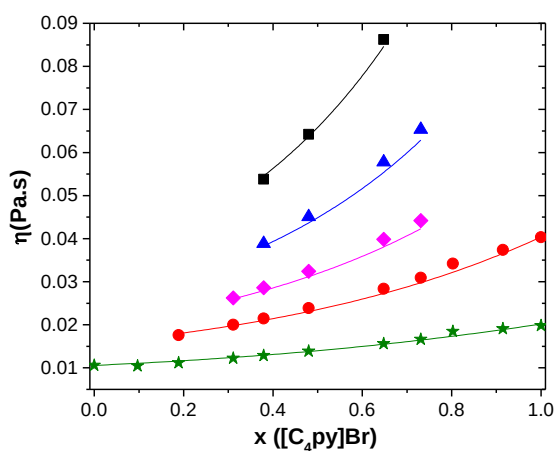
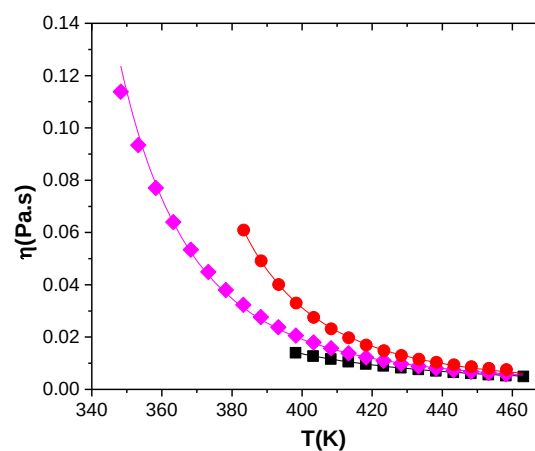


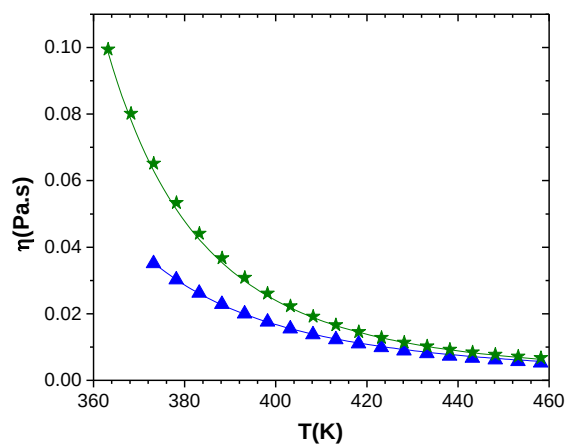
Figure 6.4 Calculated (fitted) and experimental viscosity of $[C_2py]Cl$ - $[C_2py]Br$ common-cation binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_2py]Br$ at 443.15 K (green ★), 433.15 K (red ●), 423.15 K (pink ◆), 413.15 K (blue ▲), and 403.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_2py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.3 (blue ▲), 0.7 (green ★).



(a)



(b)



(c)

Figure 6.5 Calculated (fitted) and experimental viscosity of $[C_2py]Br$ - $[C_4py]Br$ common-anion binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Br$ at 413.15 K (green ★), 393.15 K (red ●), 383.15 K (pink ◆), 373.15 K (blue ▲), and 363.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.48 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.30 (blue ▲), 0.70 (green ★).

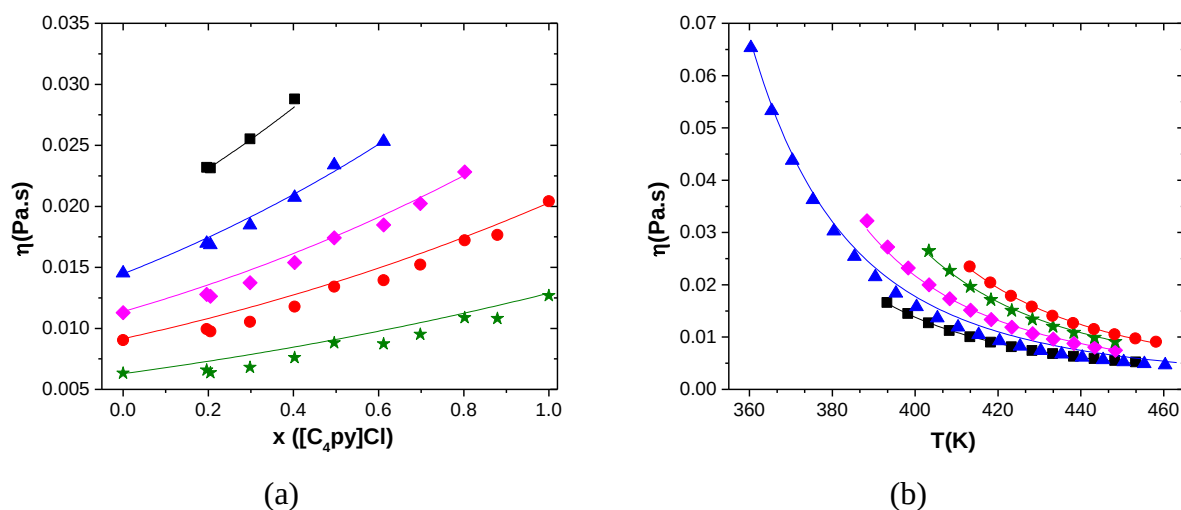
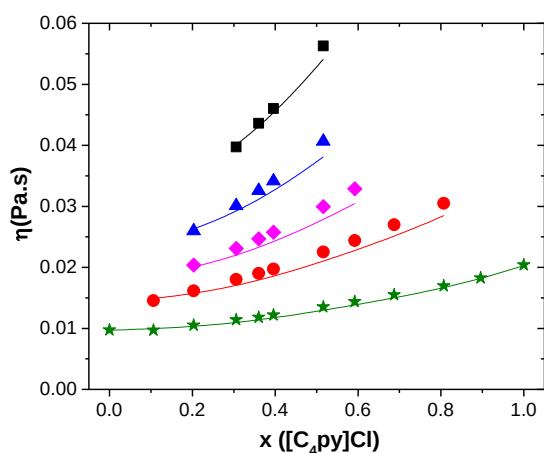
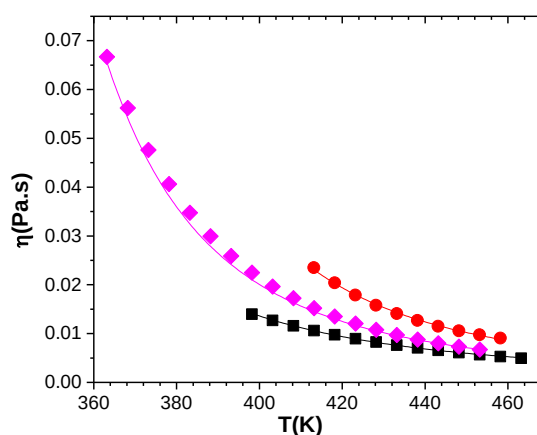


Figure 6.6 Calculated (fitted) and experimental viscosity of $[C_2py]Cl$ - $[C_4py]Cl$ common-anion binary mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Cl$ at 438.15 K (green ★), 418.15 K (red ●), 408.15 K (pink ◆), 398.15 K (blue ▲), and 388.15 K (black ■); (b) temperature at mole fraction of $[C_4py]Cl$ of 0 (black ■), 0.20 (blue ▲), 0.50 (pink ◆), 0.80 (green ★), and 1.00 (red ●).

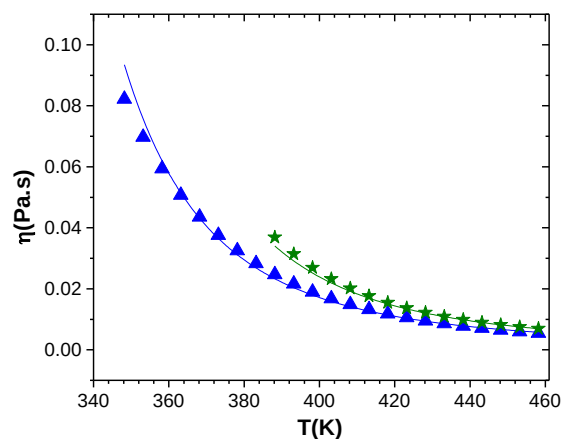
In order to test the predictive ability of the model over the entire composition range in the ternary reciprocal system, viscosity measurements were performed along both reciprocal diagonal sections ($[C_2py]Br$ - $[C_4py]Cl$ and $[C_2py]Cl$ - $[C_4py]Br$). The main strategy considered in this work was to divide the viscosity data into two different sets: a calibration set used to derive the two ternary reciprocal parameters β_{ijkl} and γ_{ijkl} , and a validation set not used for calibration and whose purpose was to test the predictive ability of the proposed viscosity model. Depending on the choice of the data used as the calibration set, two different scenarios were considered: in scenario 1, the viscosity data for the $[C_2py]Br$ - $[C_4py]Cl$ system were used for calibration while the data for the $[C_2py]Cl$ - $[C_4py]Br$ system were used for validation, and vice-versa in scenario 2. In general, scenario 1 gave better results than scenario 2 in terms of predictions. In addition, the data for the $[C_2py]Br$ - $[C_4py]Cl$ diagonal section span a slightly larger temperature range (353-453 K) than those for $[C_2py]Cl$ - $[C_4py]Br$ (358-453 K). Therefore, scenario 1 was finally favoured to derive the two ternary reciprocal parameters β_{ijkl} and γ_{ijkl} . The results for the best set of fitting parameters corresponding to scenario 1 are presented in Figures 6.7 and 6.8.



(a)



(b)



(c)

Figure 6.7 Calculated (fitted) and experimental viscosity of $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}-[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ at 418.15 K (green ★), 398.15 K (red ●), 388.15 K (pink ◆), 378.15 K (blue ▲), and 368.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.36 (blue ▲), 0.70 (green ★).

The results for the best scenario (scenario 1) are shown here.

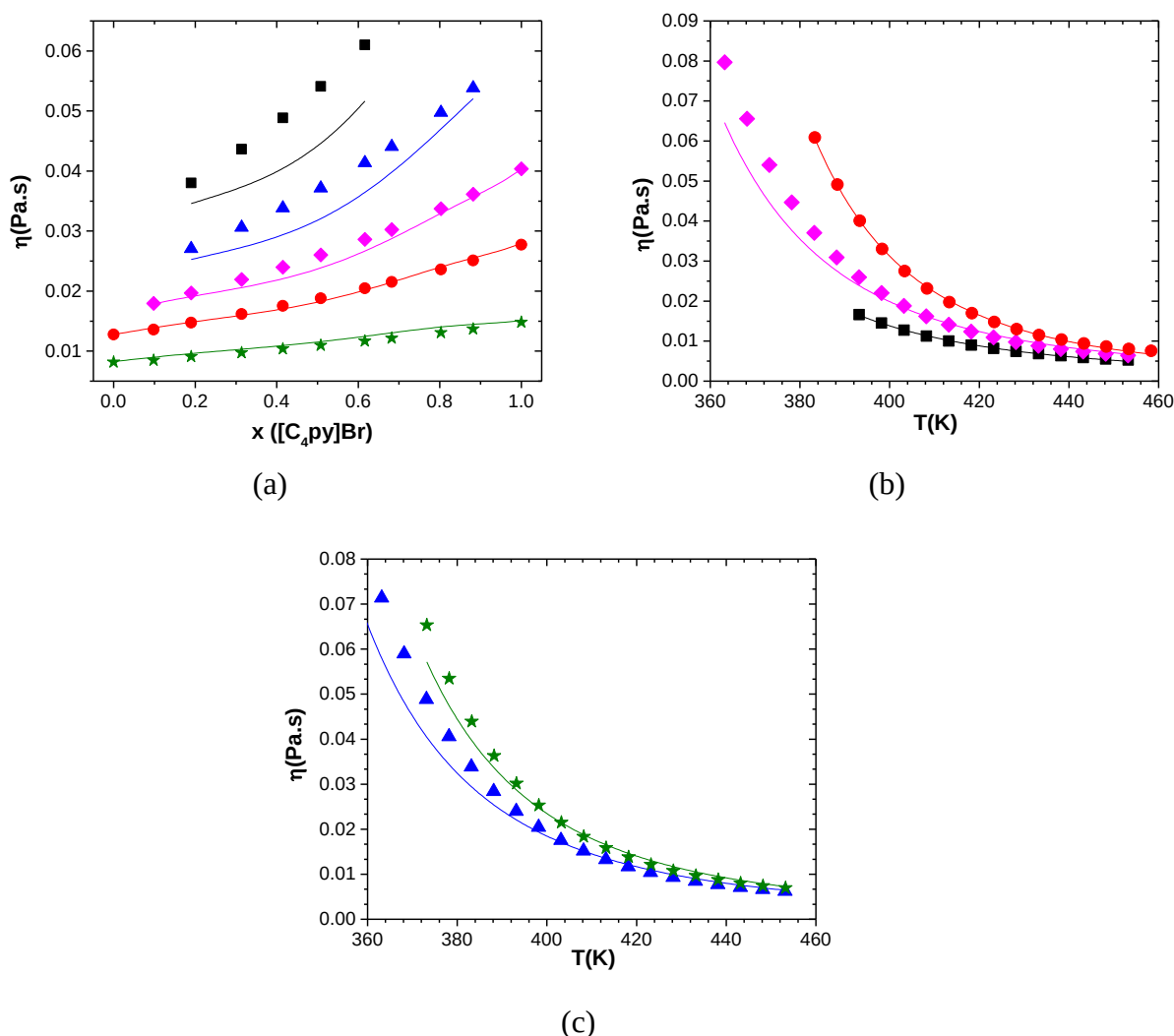


Figure 6.8 Calculated (predicted) and experimental viscosity of [C₂py]Cl-[C₄py]Br ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of [C₄py]Br at 423.15 K (green ★), 403.15 K (red ●), 393.15 K (pink ◆), 383.15 K (blue ▲), and 373.15 K (black ■); temperature at mole fraction of [C₄py]Br of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.42 (blue ▲), 0.70 (green ★). The results for the best scenario (scenario 1) are shown here.

The proposed viscosity model fails to reproduce low temperature data as can be seen in Figure 6.8. This was observed as well with scenario 2, but with larger deviations (AARD= 4.67 % with up to 48 % Max ARD). Several sets of ternary reciprocal parameters were tested using both scenarios 1 and 2, and the ones that permitted the best compromise between a good description of the calibration data and lower deviations in predicting the validation data correspond to equal values

of β_{ijkl} and γ_{ijkl} . These are reported in Table 6.4, along with the corresponding AARD, Max $\Delta\eta$, and Max ARD.

Both of the [C₂py]Br-[C₄py]Cl and [C₂py]Cl-[C₄py]Br mixtures at equimolar ratios ($x_2=0.5$) correspond to the same ionic mixture and thus must display the same properties. Figure 6.9 shows the viscosity of two mixtures with compositions close to 0.5, along with each of the two reciprocal diagonal sections. According to the proposed model, the viscosity of those two compositions should be virtually identical at all temperatures (solid line). However, at low temperatures, the viscosity of the mixture slightly richer in chloride (52 mol% instead of 49 mol%) is lower with absolute deviations as high as 10 mPa.s (15 %). Since chloride-based ionic liquids are hygroscopic and show higher water sorption kinetics than their bromide-based counterparts[296], it is natural to presume that the observed discrepancy may be due to absorbed water which has a significant effect on viscosity[126]. However, this can be ruled out as the effect of excess chloride was observed in none of the two common-cation binary subsystems. Moreover, viscosity measurements were repeated for all mixtures investigated using fresh samples with sometimes slightly different water contents and good reproducibility over the entire temperature range was usually observed. In particular, a very good reproducibility of the viscosity data was obtained at all temperatures for both compositions displayed in Figure 6.9.

Another possible explanation for the observed discrepancy is that at low temperatures clustering at the nanoscale, not accounted for in the thermodynamic model, occurs and influences the dynamics in the mixture. The structure at low temperatures could be more impacted by the change in anion electronegativity than at high temperatures. Shear-thinning behavior at low temperatures was observed for chloride-based imidazolium ionic liquids and mixtures of nitrate and formate-based protic ionic liquids, suggesting the formation of layered polar and nonpolar domains that align with the shear gradient[227, 297].

However, it is not possible to conclude on the origins of the observed discrepancies. Further rheological and structural investigations should be conducted to test the above-mentioned hypotheses.

Table 6.4 Optimized ternary reciprocal parameters for the best scenario (scenario 1) and corresponding deviations

Reciprocal diagonal section	β_{ijkl}	γ_{ijkl}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (mPa.s)	Max ARD (%)
[C ₂ py]Br-[C ₄ py]Cl	477	477	3.09	11.3	13.73
[C ₂ py]Cl-[C ₄ py]Br			6.15	15.9	18.39
Total			4.62		

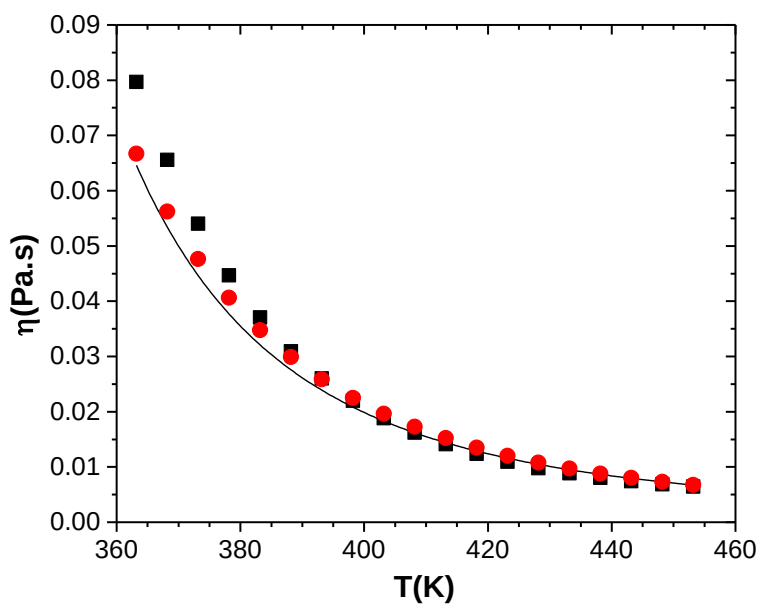
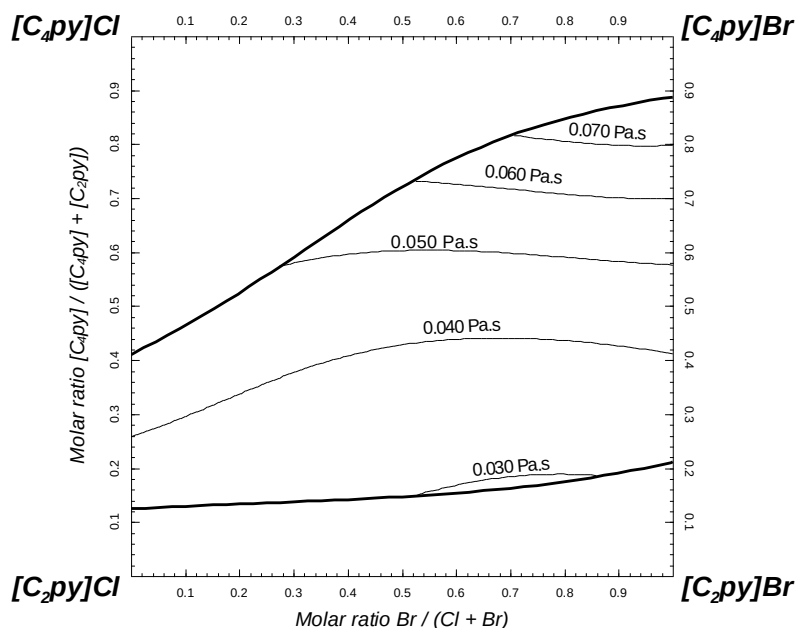


Figure 6.9 Comparison of the viscosity of a [C₂py]Cl-[C₄py]Br mixture with 51 mol% of [C₄py]Br (black ■) and that of a [C₂py]Br-[C₄py]Cl mixture with 52 mol% [C₄py]Cl (red ●) with the calculated viscosity at both compositions (solid line).

The proposed viscosity model makes it possible to calculate the viscosity of ternary reciprocal melts at any temperature and composition. A convenient way to explore the available viscosity range at a desired operating temperature is to plot iso-viscosity curves on the relevant isothermal section. The resulting graph allows the mapping of viscosity over the entire composition range. This makes it possible to easily visualize the compositions of interest for a targeted viscosity at a given temperature. The predicted iso-viscosity curves at 373 and 413 K for ternary reciprocal melts are represented in Figure 6.10. At each temperature, the iso-viscosity curves are only drawn in the region of composition where no solid phase precipitates, and the corresponding liquidus curves were calculated using the previously developed thermodynamic model for the $[C_2py], [C_4py]/Cl, Br$ system[37]. The compositions are expressed in terms of cationic and anionic equivalent fractions. The x-axis corresponds to the anionic molar ratio $\frac{n_{Br}}{n_{Br}+n_{Cl}}$, and the y-axis corresponds to the cationic molar ratio $\frac{n([C_4py])}{n([C_4py])+n([C_2py])}$ (where n_i is the number of moles of ion i). According to the proposed model, the iso-viscosity curves are almost parallel to the x-axis since the viscosity at a given temperature is nearly independent on the anion as already seen in Figures 6.3-6.4. At 373 K, close to the $[C_2py]$ -rich side of the ternary reciprocal square, the viscosity seems to exhibit a minimum as shown by the curvature of the iso-viscosity lines. This is probably due to the different temperature dependence of the viscosity of $[C_2py]Br$ (see Figure 6.2) that makes $[C_2py]Br$ slightly less viscous than $[C_2py]Cl$ at low temperatures.



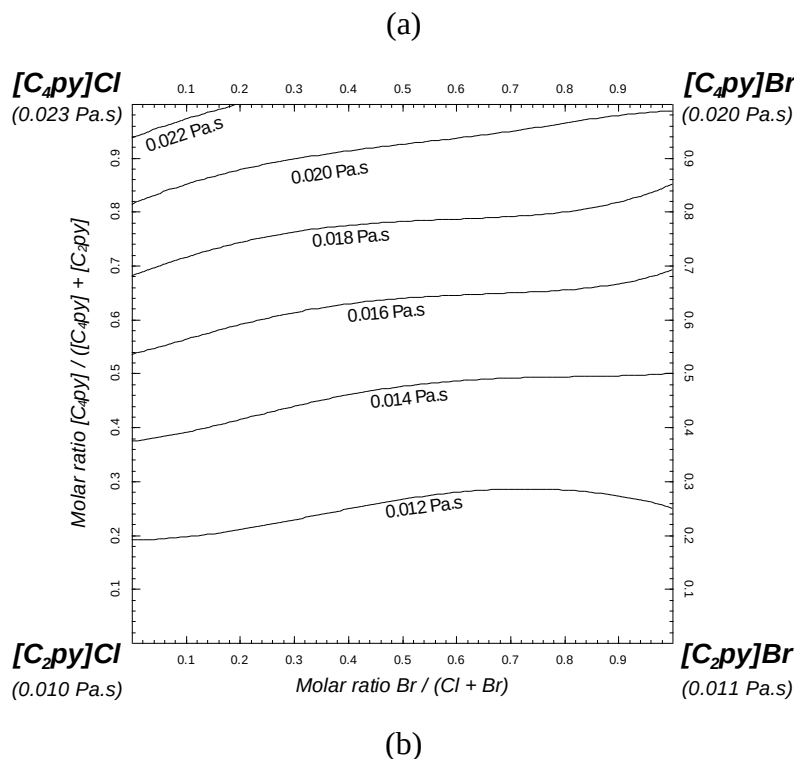


Figure 6.10 Predicted iso-viscosity curves for $[C_2py], [C_4py]//Cl, Br$ ternary reciprocal melts at (a) 373 K and (b) 413 K

One common pitfall in some research studies on ionic liquid mixtures is to treat a mixture of two salts with both different anions and cations as a two-component binary mixture. Chatel *et al.* already pointed out that issue in their review on mixtures of ionic liquids[278]. Niedermeyer *et al.* recalled the appropriate nomenclature for mixtures with two different cations and anions[58], which is often disregarded in most of the current literature on ionic liquids. The viscosity of this type of mixtures is generally assessed using the Grunberg-Nissan mixing law:

$$\ln \eta_{mix} = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_{i \neq j} \sum_j x_i x_j G_{ij} \quad (110)$$

where η_i is the viscosity of the pure ionic liquid i , x_i represents its mole fraction in the mixture, and G_{ij} is an interaction parameter that accounts for deviations from the “ideal” mixing law corresponding to $G_{ij}=0$. In most approaches, G_{ij} is found to be large for mixtures with both different anions and cations and close to zero for common-ion mixtures[72, 73].

An equimolar mixture of $[A][X]$ and $[B][Y]$ is chemically equivalent to that of $[A][Y]$ and $[B][X]$ since all four ions are present in identical proportions. Following the same reasoning, it is also equivalent to a mixture of all four salts $[A][X]$, $[A][Y]$, $[B][X]$, and $[B][Y]$ in equal proportions. The fact that larger “deviations from ideality” in the sense of equation (100) are observed in $[A][X]$ - $[B][Y]$ mixtures is simply because the viscosity cannot be described using solely the viscosity of the two pure salts $[A][X]$ and $[B][Y]$ used to prepare the mixture without requiring a correction term. When $G_{ij}=0$, application of equation (100) to the case of equimolar mixtures $[A][X]$ - $[B][Y]$ and $[A][Y]$ - $[B][X]$ would lead to the following aberration:

$$\ln \eta_{AX} + \ln \eta_{BY} = \ln \eta_{AY} + \ln \eta_{BX} \quad (111)$$

There is no reason why equation (111) should be verified, hence the need for interaction parameters to describe ternary reciprocal mixtures using the Grunberg-Nissan mixing law. Moreover, this necessarily leads to different G_{ij} values to obtain the same viscosity for chemically identical mixtures, which means that this parameter cannot be related anymore to the effects of the interactions in the mixture but becomes a mean of correcting an equation that is unsuited to describe the viscosity of ternary reciprocal mixtures.

This issue was already pointed out by Fillion and Brennecke[73] in a work where they measured the viscosity of 23 ionic liquid mixtures comprising 4 common-ion mixtures and 19 ternary reciprocal mixtures. This is to the best of our knowledge one of the few works dealing extensively with reciprocal mixtures. Fillion and Brennecke proposed an alternative to the Grunberg-Nissan mixing law which is better suited to the viscosity of ternary reciprocal melts, in which the viscosities of all four salts are considered:

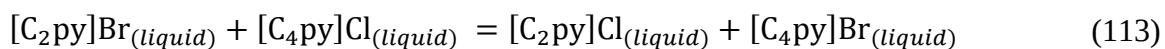
$$\ln \eta_{mix} = y_{A^+}y_{X^-} \ln \eta_{AX} + y_{B^+}y_{X^-} \ln \eta_{BX} + y_{A^+}y_{Y^-} \ln \eta_{AY} + y_{B^+}y_{Y^-} \ln \eta_{BY} \quad (112)$$

where y_{A^+} , y_{B^+} , y_{X^-} , and y_{Y^-} are the site fractions of $[A]^+$ and $[B]^+$ on the cationic sublattice and of $[X]^-$ and $[Y]^-$ on the anionic sublattice. This is reminiscent of the Temkin formalism developed to describe ideal molten salt mixtures[298]. In the latter, a molten salt is thought of two interlocking sublattices, one cationic and one anionic, with cations and anions mixing randomly on their respective sublattice. The entropy of mixing is calculated from the sum of the entropies of mixing on each of the two sublattices treated separately[299]. Equation (112) therefore assumes a random

distribution of the cations and anions on their respective sublattice and thus does not consider first-nearest-neighbour (FNN) nor second-nearest-neighbour (SNN) interactions in the mixture.

In the work of Fillion and Brennecke[73], for 8 ternary reciprocal mixtures at 278 K, the experimental viscosities could not be reproduced assuming a random distribution of ions, which seems to suggest the presence of short-range order (SRO) in the mixture. The effective “mole fractions” of the four pure components in the mixture were obtained from viscosity data and subjected to mass balance and electroneutrality constraints. This behavior was rationalized in terms of preferred cation-anion interactions (i.e. FNN SRO) where the most basic anion (e.g. 2-CNpyr: 2-(cyano)pyrrolide) is more attracted to an imidazolium cation with an acidic proton (e.g. C₆mim) than to a phosphonium cation with large alkyl chains (e.g. P₆₆₆₁₄: trihexyl(tetradecyl)phosphonium). Strong positive deviations in terms of SNN interactions are also expected by analogy with the common-anion binary system [C₃mpyr][NTf₂]-[P₆₆₆₁₄][NTf₂] studied by Annat *et al.* where an immiscibility gap was observed in the liquid phase[68].

In the case of the ternary reciprocal system studied in this work, it is known from previous thermodynamic modelling that there is very little short-range ordering in the liquid since the Gibbs energy change $\Delta g_{[C_2py][C_4py]/ClBr}^{exchange}$ for the following exchange reaction was estimated as -2.4 kJ/mol at 423 K[37] :



These small deviations from ideality are due to the fact that the alkyl chain lengths of the two pyridinium-based cations only differ by a small number of carbons (i.e. 2) and that the two anions are halides with similar ionic radii.

The Temkin-based approach proposed by Fillion and Brennecke was therefore tested on the [C₂py],[C₄py]//Cl, Br system, and the results can be seen in Figures 6.11-6.12.

The viscosity along the ternary reciprocal diagonal section [C₂py]Cl-[C₄py]Br (Figure 6.12) was well described using the Temkin-based approach. The highest deviations observed were as low as 4 mPa.s. This was not the case along the section [C₂py]Br-[C₄py]Cl (Figure 6.11) where significant overestimation of the viscosity occurred at low temperatures. This was somewhat expected due to the discrepancies between both data sets towards the center of the reciprocal square, where the

viscosities are expected to be close. The AARD, Max $\Delta\eta$ and Max ARD are given for the Temkin-based approach in Table 6.5.

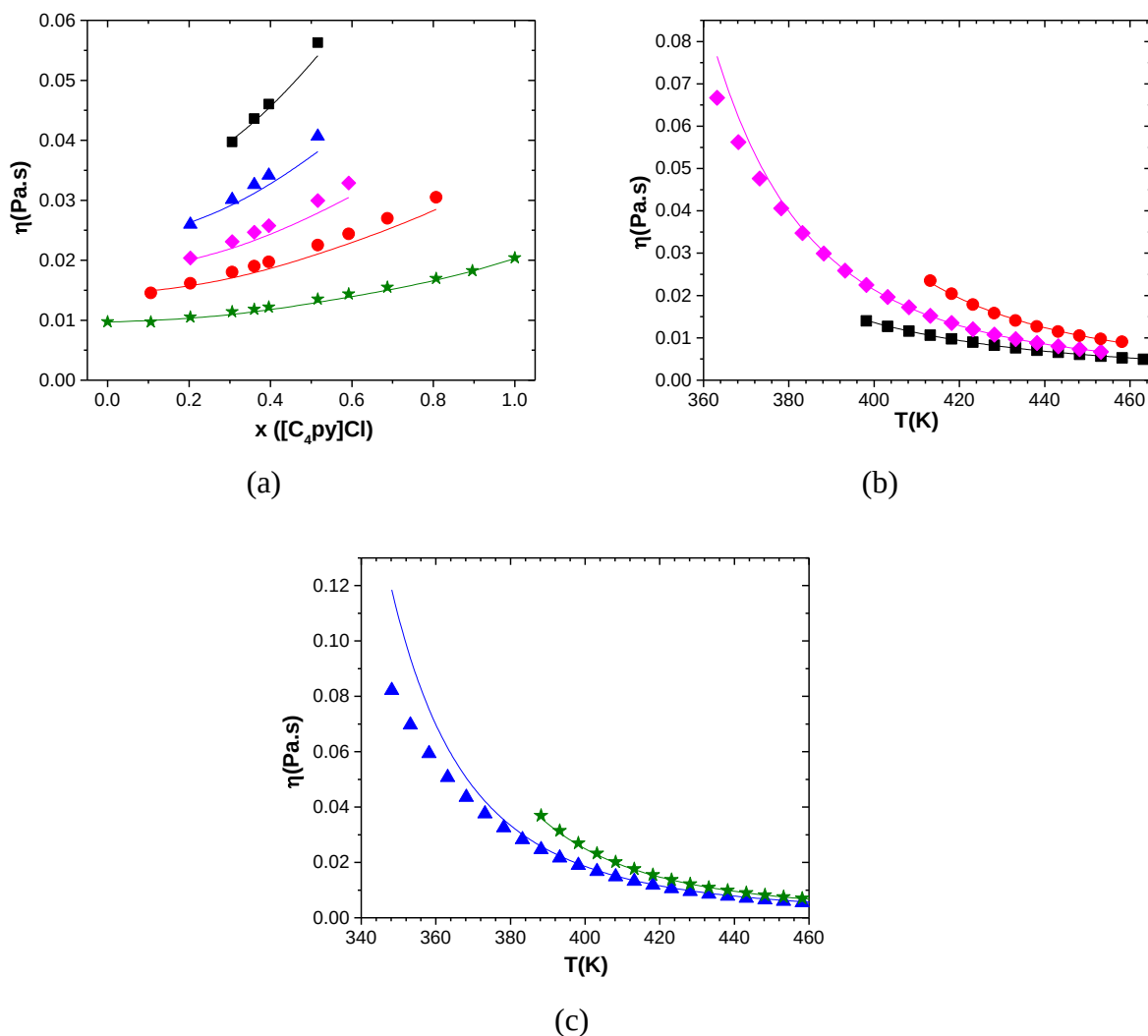
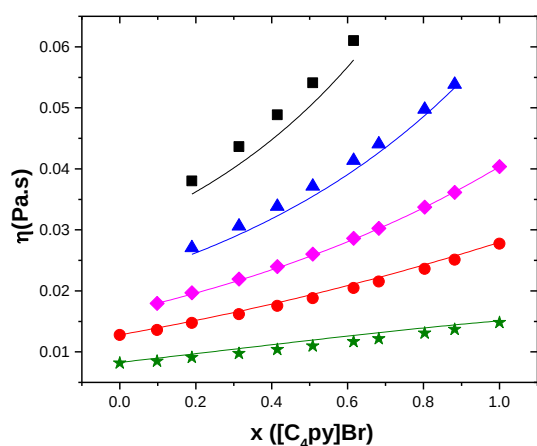
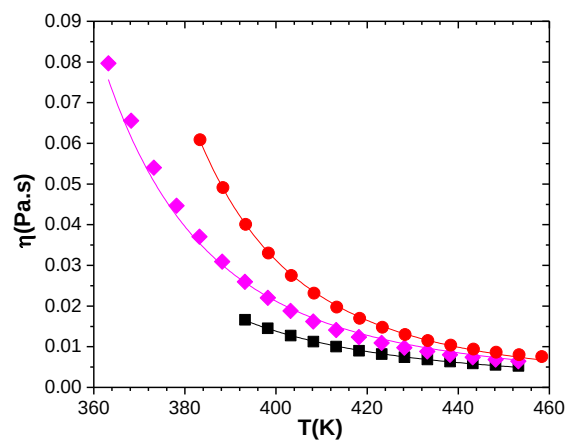


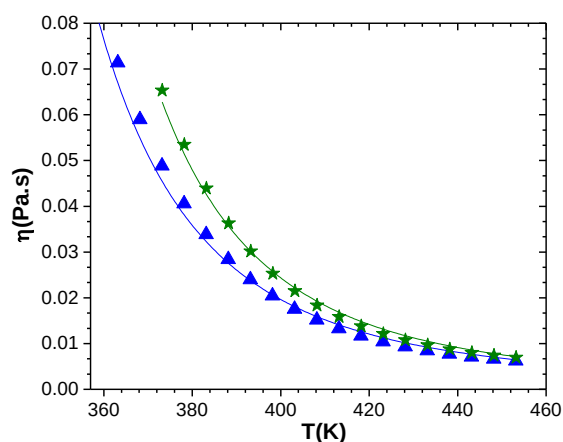
Figure 6.11 Temkin-based approach (equation (112)) for the prediction of the viscosity of [C₂py]Br-[C₄py]Cl ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of [C₄py]Cl at 418.15 K (green ★), 398.15 K (red ●), 388.15 K (pink ◆), 378.15 K (blue ▲), and 368.15 K (black ■); temperature at mole fraction of [C₄py]Cl of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.36 (blue ▲), 0.70 (green ★).



(a)



(b)



(c)

Figure 6.12 Temkin-based approach (equation (112)) for the prediction of the viscosity of $[C_2py]Cl-[C_4py]Br$ ternary reciprocal mixtures as a function of : (a) mole fraction of $[C_4py]Br$ at 423.15 K (green ★), 403.15 K (red ●), 393.15 K (pink ◆), 383.15 K (blue ▲), and 373.15 K (black ■); temperature at mole fraction of $[C_4py]Br$ of : (b) 0 (black ■), 0.5 (pink ◆), 1.00 (red ●) and (c) 0.42 (blue ▲), 0.70 (green ★).

Table 6.5 Deviations of the Temkin-based approach (equation (112)) for the prediction of ternary reciprocal viscosity data

Reciprocal diagonal section	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (mPa.s)	Max ARD (%)
[C₂py]Br-[C₄py]Cl	3.54	36.3	44.14
[C₂py]Cl-[C₄py]Br	4.21	4.4	6.25
Total	3.88		

As already noted above, a structural change at low temperatures could contribute to lower the viscosity of the ternary reciprocal mixture compared to what is expected from the Temkin-based approach and the proposed viscosity model. The Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation, while useful to describe short-range ordering in molten salts, cannot reflect the evolution of aggregates with temperature as it does not account for van der Waals interactions, hydrogen bonding and π - π stacking interactions explicitly. Consequently, the dependence of the configurational entropy of the mixture on temperature and composition may be more complex than that used in the thermodynamic model, from which are calculated the quadruplet mole fractions required for the proposed viscosity model. In addition, the viscosity could be affected by the presence of short-lived but frequently occurring clustering. If this were to be the case, this would demonstrate the limit of the use of equilibrium properties (i.e. quadruplet distribution) to describe nonequilibrium properties such as viscosity. It is however impossible to conclude on the observed anomaly without further studies of the liquid structure with temperature. The effect of mixing ionic liquids with completely different fragilities further complicates the viscosity modelling as contradictory composition dependences can be observed at different temperatures. Structural probing using methods with a suitable time resolution coupled with systematic rheological studies would allow to gain a deeper understanding of the link between structure and dynamic properties

of pyridinium-based ionic liquids, along with the effect of temperature and composition in mixtures.

6.5 Conclusions

In the present study, the viscosity of the $[\text{C}_2\text{py}], [\text{C}_4\text{py}]/\text{Cl}, \text{Br}$ ternary reciprocal system and all its unary and binary common-ion subsystems was measured over the largest composition and temperature ranges possible. This work is a follow-up on the experimental thermal behavior study[286] and thermodynamic modelling of this system [37] using the Modified Quasichemical Model[26] for the liquid solution and the Compound Energy Formalism[248] for the relevant solid solutions.

The viscosity and fragility of the pure ionic liquids investigated vary despite their apparent similarity. The ionic liquids with a butyl chain exhibited higher viscosities due to the stronger van Der Waals interactions between nonpolar moieties and possible segregation into polar and nonpolar domains. While the magnitude of the viscosity seems unaffected by the change of anion, subtle changes in the electronegativity of the anion seem to modify the strength of the liquid structure, leading to a change in fragility. There was no clear impact on the fragility of either the electronegativity of the anion or the length of the alkyl chain, and both effects seem to be interdependent.

A viscosity model based on the MYEGA equation[29] and the Modified Quasichemical Model was proposed to allow for a more rigorous description as a function of the composition of the viscosity of ternary reciprocal mixtures. Its predictive ability was tested on viscosity data along the two reciprocal diagonal sections by choosing one section as a calibration set and the other one as a validation set. Peculiar discrepancies were observed at low temperatures for ternary reciprocal mixtures of close compositions (with a 1 mol % increase in the cationic mole fraction of $[\text{C}_4\text{py}]^+$ and a 3 mol % decrease in the anionic mole fraction of Br^-) and could not be accounted for by the proposed viscosity model. As a result, both reciprocal diagonal sections could not be described simultaneously with the same accuracy. Relative deviations as high as 48 % were observed for the validation set in some cases. Further rheology measurements and structure probing are required to explain this anomaly.

The proposed viscosity model was compared to a Temkin-based approach (equation (112)) which assumes a random distribution of anions and cations on their respective sublattices. Because the investigated system shows little deviations from ideality, a good description of the viscosity was obtained along the [C₂py]Cl-[C₄py]Br reciprocal diagonal section, whereas the [C₂py]Br-[C₄py]Cl diagonal section was poorly described owing to the low-temperature discrepancies already discussed above. The Temkin-based viscosity equation is not appropriate for non-ideal liquid mixtures and cannot account for short-range ordering in the mixture, nor predict viscosity extrema in a mixture. Fillion and Brennecke who were, to the best of our knowledge, the first to introduce this approach emphasized this limitation for the seemingly non-ideal mixtures that they studied [73].

In the proposed viscosity model, the use of quadruplet fractions derived from the thermodynamic model would allow to account for the influence of short-range ordering in the mixture on its viscosity. Moreover, the proposed formalism would make possible the calculation of viscosity over the entire composition range in a ternary reciprocal system. This is to the best of our knowledge the first attempt to model the viscosity of ternary reciprocal mixtures over large temperature and composition ranges. This work is the first step toward the development of a physically sound viscosity model integrating the various structural and energetic effects of mixing ionic liquids.

Supporting Information

All experimental viscosity data for pure ionic liquids, and their binary and ternary reciprocal mixtures. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

Acknowledgements

The modeling part of this project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery Grant RGPIN 435893-2013). The experimental part of the project was supported by the National Science Centre (Poland), project SONATA (No. 2011/03/D/ST5/06200). Olga Stolarska is grateful to the European Union for the support via grant no. POWR.03.02.00-00-1023/17 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

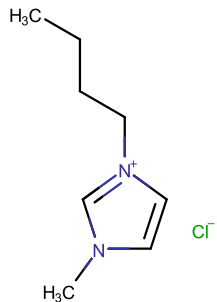
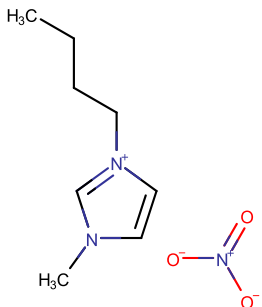
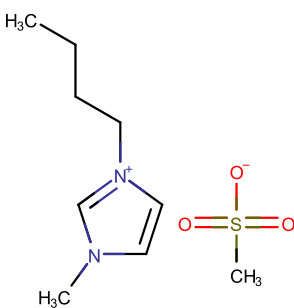
CHAPITRE 7 MODÉLISATION DE LA VISCOSITÉ DE MÉLANGES BINAIRES ET TERNAIRES DE LIQUIDES IONIQUES À CATION COMMUN

Ce chapitre traite de l'application du modèle de viscosité développé dans le cadre de ce projet aux trois sous-systèmes binaires du système ternaire à cation commun $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ (avec $[\text{C}_4\text{mim}]$ =1-butyl-3-methylimidazolium et $\text{Me}=\text{CH}_3$). Les températures de fusion et la structure des liquides ioniques considérés sont répertoriées dans le Tableau 7.1. Les données de viscosité avaient été obtenues initialement dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du QUILL (Queen's University à Belfast, Irlande du nord) et publiées par la suite par Vieira *et al.* [30]. Le modèle thermodynamique avait été développé et optimisé antérieurement [25] à partir des mesures de DSC publiées dans [30], et a été utilisé dans le cadre de ce travail afin de calculer la température du liquidus de chaque mélange binaire étudié. Toutes les données de viscosité mesurées en dessous de la température du liquidus calculée par le modèle ont été écartées pour l'optimisation des paramètres du modèle de viscosité. Les mesures de Vieira *et al.* ne comportent pas de données ternaires et seules des prédictions du modèle sont présentées ci-après.

Il faut noter que les auteurs de [30] considèrent que le système binaire $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ présente une solution solide complète, avec comme seule justification la similarité en taille des anions $[\text{NO}_3]^-$ et $[\text{MeSO}_3]^-$. Le modèle thermodynamique, qui est utilisé pour le calcul des fractions de paires dans le liquide, traite ce système comme un eutectique simple en raison de l'absence de données cristallographiques ou structurales pour appuyer l'hypothèse de solubilité totale en phase solide. De plus, cette dernière hypothèse est clairement erronée car la pente limite expérimentale du liquidus de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ est en accord avec l'équation du Chapitre 5; ce qui indique que $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ a une solubilité à l'état solide négligeable dans $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$.

Le modèle de viscosité est détaillé dans l'article 1 (Chapitre 5) pour un système à anion commun et, par analogie, les mêmes équations et une démarche similaire sont reprises dans ce chapitre.

Tableau 7.1 Noms IUPAC, structures chimiques et températures de fusion des liquides ioniques étudiés

Liquide ionique	Nom IUPAC	Structure	T _{fusion} (K) [25]
[C ₄ mim]Cl	chlorure de 1-butyl-3-methylimidazolium		342
[C ₄ mim][NO ₃]	nitrate de 1-butyl-3-methylimidazolium		301
[C ₄ mim][MeSO ₃]	methanesulfonate de 1-butyl-3-methylimidazolium		348

7.1 Liquides ioniques purs

La viscosité des trois liquides ioniques purs ainsi que la courbe d'Arrhenius correspondante sont représentées à la Figure 7.1. La viscosité de [C₄mim]Cl est particulièrement élevée; ce qui s'explique par la forte interaction entre l'anion chlorure et l'hydrogène du carbone C² du cation [C_nmim]⁺ mise en évidence et étudiée par des simulations *ab initio* et de dynamique moléculaire [300-302]. Le paramètre empirique de Kamlet-Taft β [303], qui quantifie le caractère accepteur de liaisons hydrogènes, a été déterminé expérimentalement et par calculs *ab initio* pour les trois liquides ioniques étudiés [304, 305]. Il classe ainsi les anions correspondants par ordre décroissant de capacité à accepter les liaisons hydrogène :

$$\text{Cl}^- (0.83) > \text{MeSO}_3^- (0.77) > \text{NO}_3^- (0.65)$$

Cela est cohérent avec la tendance observée pour la viscosité des liquides ioniques purs. D'après Bernard *et al.* [306], la composante dispersive de l'énergie totale de cohésion pourrait avoir un plus grand impact sur la viscosité car les interactions à courte distance seraient plus facilement perturbées sous l'effet d'une contrainte de cisaillement que les interactions électrostatiques. La viscosité de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ est particulièrement élevée par rapport à celle des autres liquides ioniques. Des simulations en dynamique moléculaire et des expériences de RMN indiquent que les anions fortement coordinants tels que Cl^- favorisent les interactions π - π entre les cations imidazolium [307].

Le comportement non-arrhézien de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ est mis en évidence sur la Figure 7.1(b) alors que pour les autres liquides ioniques la gamme de température accessible est trop restreinte pour conclure.

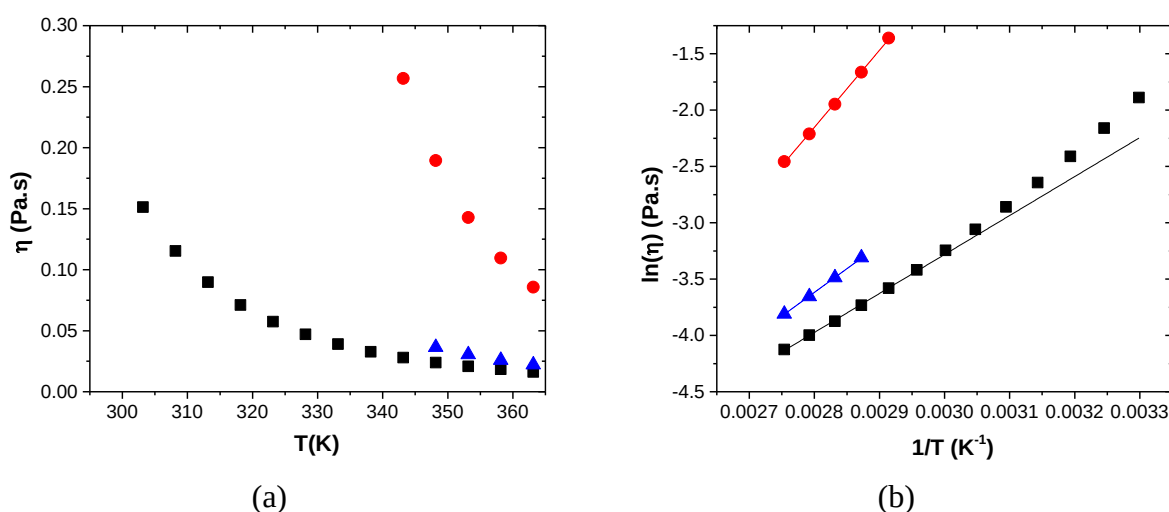


Figure 7.1 (a) : Viscosités des liquides ioniques purs (● rouge : $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$; ■ noir: $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$; ▲ bleu : $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$); (b) : Graphes d'Arrhenius correspondants. Les données sont extraites de Vieira *et al.* [30]

Les paramètres unaires du modèle de viscosité sont obtenus par lissage à partir de l'équation MYEGA (92) des données expérimentales de Vieira *et al.* pour les liquides purs. Ils sont rapportés, ainsi que les déviations absolues moyennes (AARD) correspondantes dans le Tableau 7.2.

Tableau 7.2 Paramètres optimisés de l'équation MYEGA (92) pour les liquides ioniques purs

Liquide ionique	B	C	AARD (%)
[C ₄ mim]Cl	249	763	0.03
[C ₄ mim][MeSO ₃]	310	583	0.05
[C ₄ mim][NO ₃]	341	515	1.32

Toutes les données de viscosité disponibles dans la littérature ainsi que la viscosité calculée à partir de l'équation MYEGA (92) et des paramètres du Tableau 7.2 sont représentées à la Figure 7.2 et à la Figure 7.3 pour le [C₄mim]Cl et le [C₄mim][NO₃], respectivement. On constate pour ces deux liquides ioniques un bon accord entre les viscosités calculées et expérimentales dans la limite de la précision des données expérimentales. Seules les données de Vieira *et al.* [30] ont été prises en compte pour dériver les paramètres du modèle de viscosité. En particulier, les mesures de viscosité issues de la littérature et obtenues en dessous de la température de fusion (correspondant donc probablement à un liquide surfondu) sont bien reproduites; ce qui semble indiquer une bonne capacité d'extrapolation de l'équation MYEGA à basse et haute température.

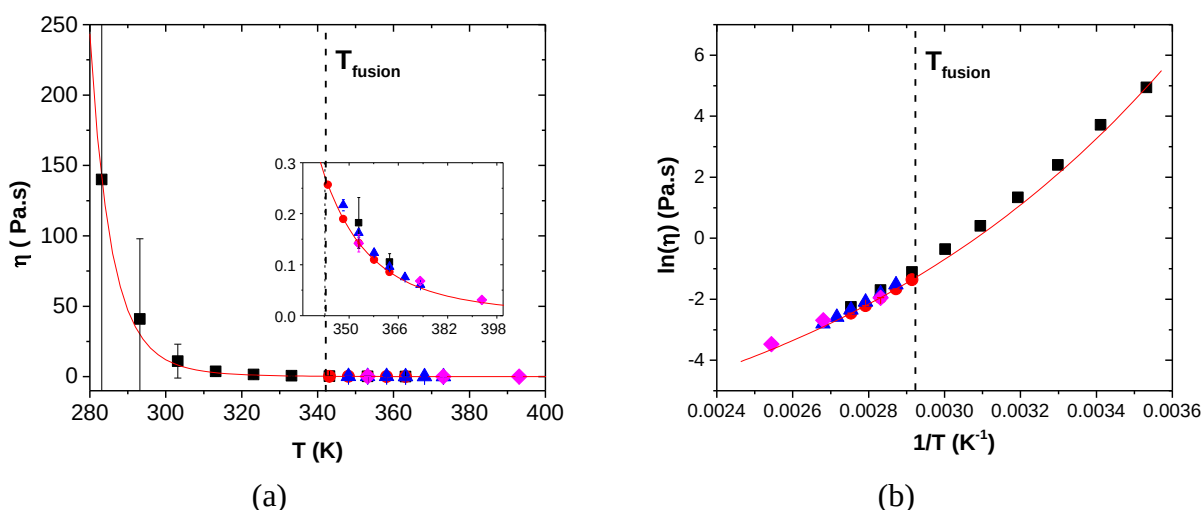


Figure 7.2 (a) Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le [C₄mim]Cl obtenues par Seddon *et al.*[308] (■ noir); Hiraga *et al.* [309] (▲ bleu); Fendt *et al.* [310] (◆ rose); Vieira *et al.* [30] (● rouge); (b) Graphe d'Arrhénius correspondant

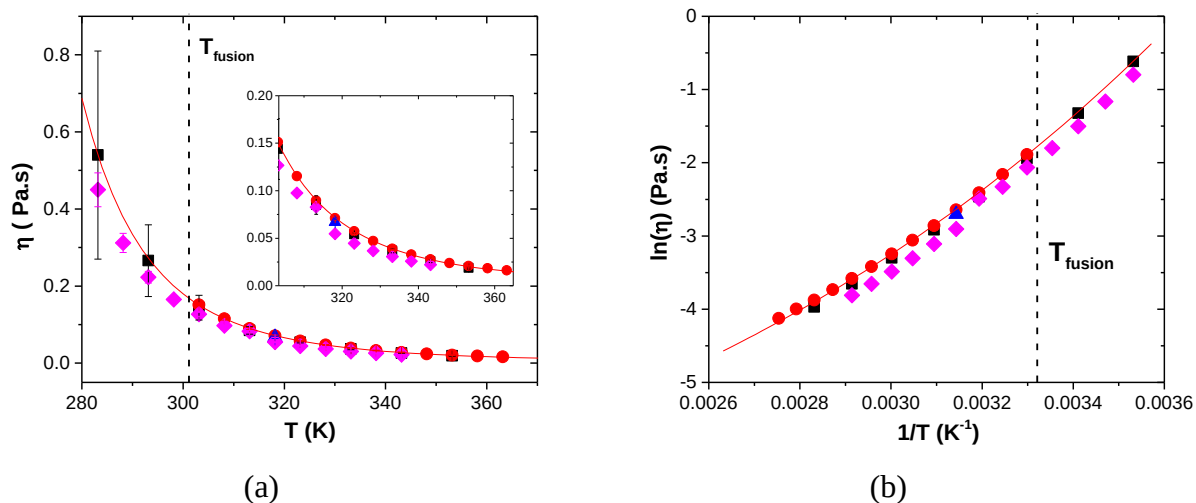


Figure 7.3 (a) Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le $[C_4mim][NO_3]$ obtenues par Seddon *et al.*[308]; (■ noir); Seddon *et al.* [126](▲ bleu); Mokhtarani *et al.* [311](◆ rose); Vieira *et al.* [30] (● rouge); (b) Graphe d'Arrhénius correspondant

À notre connaissance, il n'existe pas de données de viscosité pour le $[C_4mim][MeSO_3]$ autres que celles rapportées par Vieira *et al.*[30]. Néanmoins, la viscosité de $[C_2mim][MeSO_3]$ a été mesurée sur une large gamme de température et la courbe d'Arrhénius pour ce composé est représentée à la Figure 7.4. Pour ce composé, on observe à basse température un décrochement par rapport à la droite d'Arrhénius. Par analogie, on suppose donc que le liquide surfondu de $[C_4mim][MeSO_3]$ aurait un comportement similaire. La viscosité calculée à partir de l'équation MYEGA pour le $[C_4mim][MeSO_3]$ est comparée aux données de viscosité de Vieira *et al.* [30] sur la Figure 7.5.

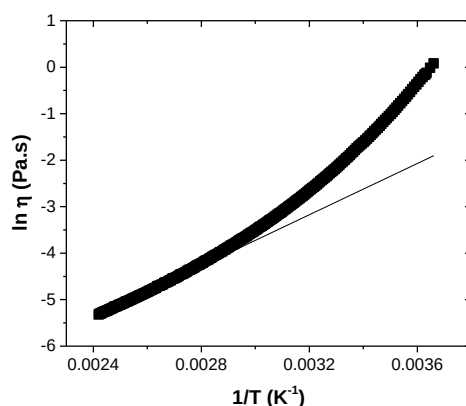


Figure 7.4 Graphe d'Arrhenius pour le $[C_2mim][MeSO_3]$ (■ noir : données expérimentales extraites de Safarov *et al.* [312]; la droite représente l'extrapolation de l'équation d'Arrhénius à basse température)

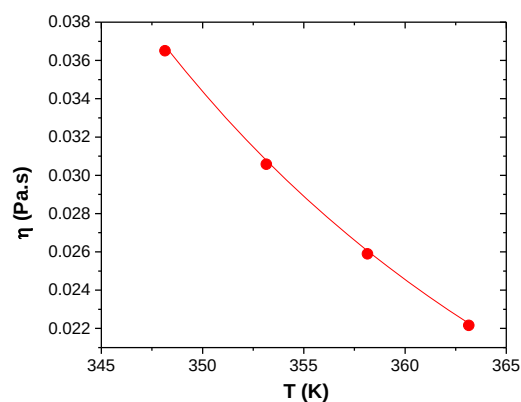


Figure 7.5 Viscosité calculée avec l'équation (92) (courbe lisse rouge) et données expérimentales pour le $[C_4mim][MeSO_3]$ obtenues par Vieira *et al.* [30] (● rouge)

7.2 Mélanges binaires

La viscosité de tous les mélanges des trois sous-systèmes binaires a été modélisée avec le modèle présenté dans le Chapitre 5. En suivant la même démarche que pour les deux articles présentés dans ce mémoire, seules quelques compositions sont présentées dans les Figures 7.6-7.8. Les paramètres binaires k_{ij} de l'équation (95) ainsi que le AARD, la déviation absolue maximale observée en mPa.s (Max $\Delta\eta$) et la déviation relative correspondante (Max ARD %) sont rapportés dans le Tableau 7.3.

Tableau 7.3 Paramètres du modèle de viscosité proposé optimisés pour les trois sous-systèmes binaires et déviations correspondantes

	k_{ij}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (mPa.s)	Max ARD %
[C ₄ mim][MeSO ₃]-[C ₄ mim]Cl	0.0063	1.80	15.5	5.80
[C ₄ mim][NO ₃]-[C ₄ mim]Cl	0.0040	1.93	23.1	6.10
[C ₄ mim][MeSO ₃]-[C ₄ mim][NO ₃]	-0.0175	2.62	8.9	4.94
Total		2.12		

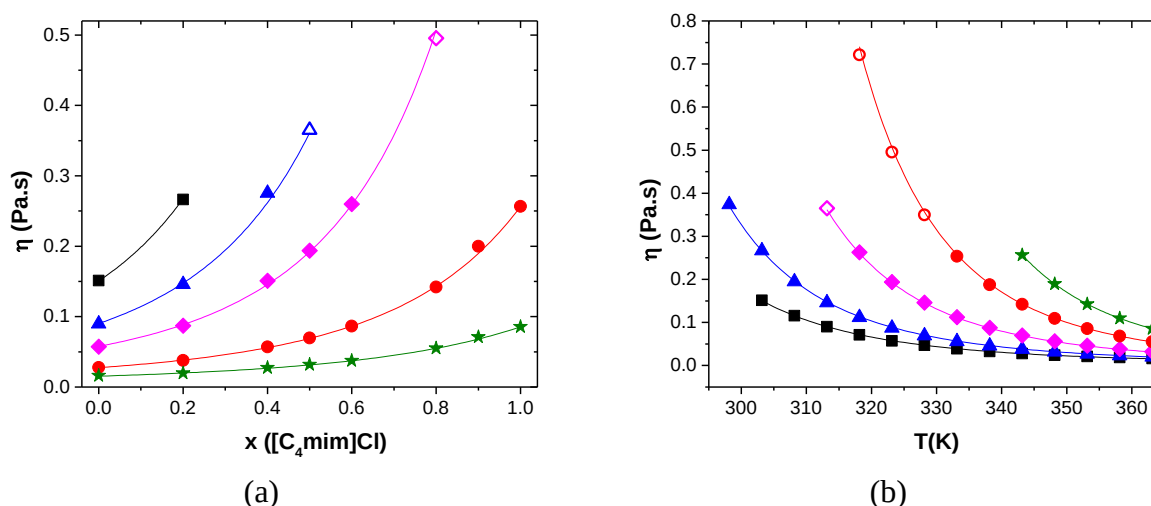


Figure 7.6 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires [C₄mim][NO₃]-[C₄mim]Cl en fonction de (a) : la fraction molaire de [C₄mim]Cl à 363.15 K (★ verte), 343.15 K (● rouge), 323.15 K (◆ rose), 313.15 K (▲ bleu), 303.15 K (■ noir); (b) la température pour une fraction molaire de [C₄mim]Cl égale à 0 (■ noir), 0.2 (▲ bleu), 0.5 (◆ rose), 0.8 (● rouge), 1 (★ verte). Les symboles vides représentent des données obtenues pour des échantillons biphasiques d'après le modèle thermodynamique et qui n'ont pas été prises en compte pour dériver les paramètres du modèle de viscosité.

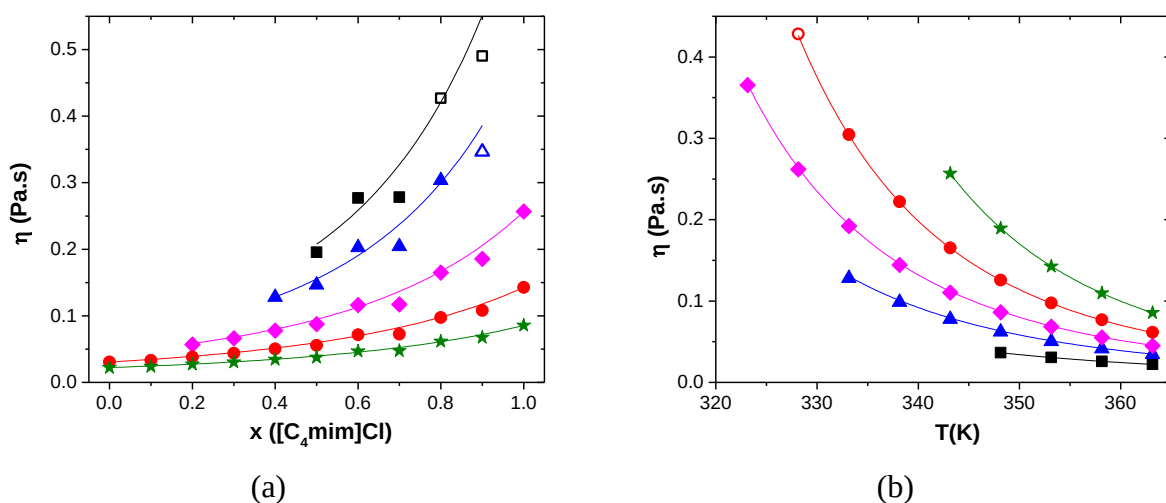


Figure 7.7 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires $[C_4mim][MeSO_3]$ - $[C_4mim]Cl$ en fonction de (a) : la fraction molaire de $[C_4mim]Cl$ à : 363.15 K (★ verte), 353.15 K (● rouge), 343.15 K (◆ rose), 333.15 K (▲ bleu), 328.15 K (■ noir); (b) la température pour une fraction molaire de $[C_4mim]Cl$ égale à 0 (■ noir), 0.4 (▲ bleu), 0.6 (◆ rose), 0.8 (● rouge), 1 (★ verte). Les symboles vides représentent des données obtenues pour des échantillons biphasiques d'après le modèle thermodynamique et qui n'ont pas été prises en compte pour dériver les paramètres du modèle de viscosité.

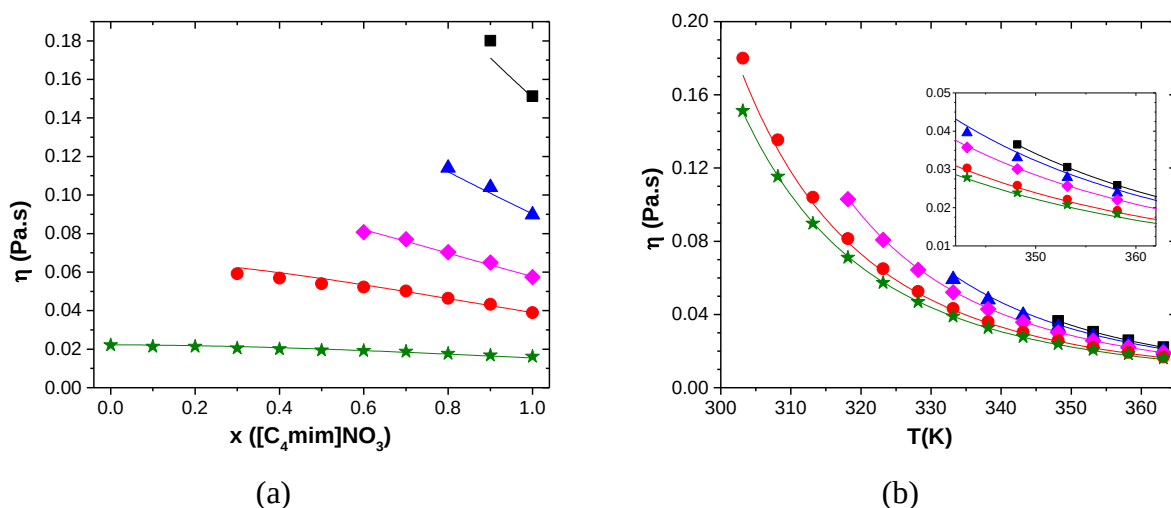


Figure 7.8 Viscosité calculée par le modèle proposé pour les mélanges binaires $[C_4mim][MeSO_3]$ - $[C_4mim][NO_3]$ en fonction de (a) : la fraction molaire de $[C_4mim][NO_3]$ à : 363.15 K (★ verte), 333.15 K (● rouge), 323.15 K (◆ rose), 313.15 K (▲ bleu), 303.15 K (■

noir); (b) la température pour une fraction molaire de $[C_4mim][NO_3]$ égale à 0 (■ noir), 0.3 (▲ bleu), 0.6 (◆ rose), 0.9 (● rouge), 1 (★ verte).

Le modèle de viscosité proposé est comparé à l'équation de Grunberg-Nissan (100), par analogie avec le Chapitre 5. Les paramètres binaires G_{ij} de l'équation de Grunberg-Nissan obtenus pour les trois sous-systèmes binaires et les déviations correspondantes sont donnés dans le Tableau 7.4. Les déviations absolues calculées (viscosité calculée-viscosité expérimentale) pour les deux approches sont rapportées dans la Figure 7.9.

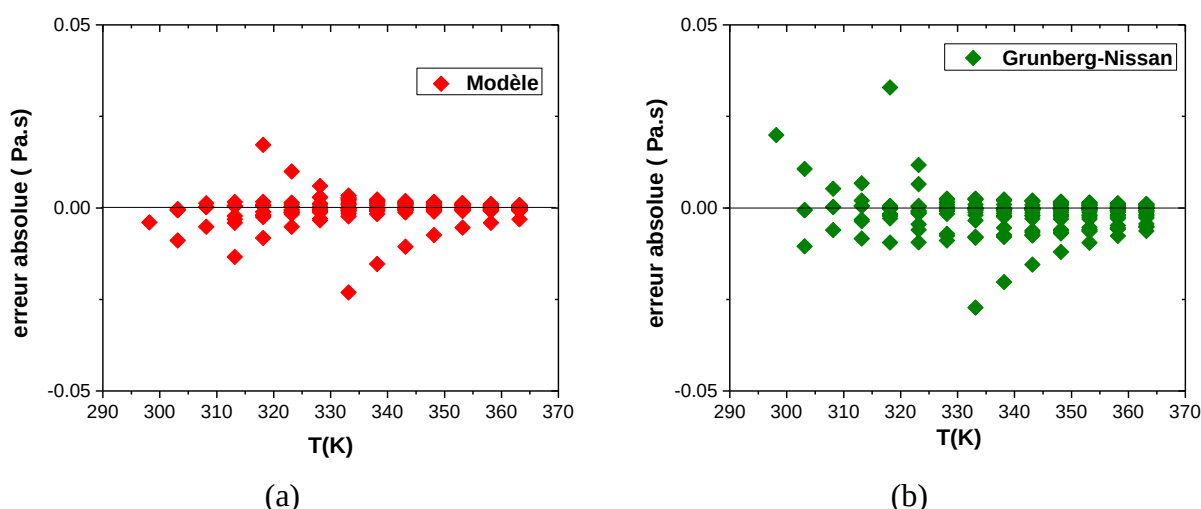


Figure 7.9 Déviations absolues entre les viscosités expérimentales et calculées par : (a) le modèle de viscosité proposé et (b) l'équation de Grunberg-Nissan

Comme il a déjà été mentionné dans le Chapitre 5, le modèle proposé donne de meilleurs résultats pour la description des systèmes binaires en termes de déviations absolues, bien que l'amélioration ne soit pas significative. En particulier, certaines déviations semblent être fortement corrélées à la température. Cela pourrait être dû à une dépendance en température inappropriée pour les deux équations ou à la présence de certains points aberrants (ex : Figure 7.7). La présence de points aberrants dans certains cas pourrait être due à la présence d'eau absorbée dans certains échantillons; ce qui aurait tendance à diminuer la viscosité. En particulier, de gros problème d'hygroscopie ont été rencontrés systématiquement pour le sous-système binaire $[C_4mim][NO_3]$ - $[C_4mim]Cl$. La viscosité mesurée serait alors plus basse que celle calculée par le modèle; ce qui peut être observé sur la Figure 7.9. La diminution de la déviation avec l'augmentation de la température

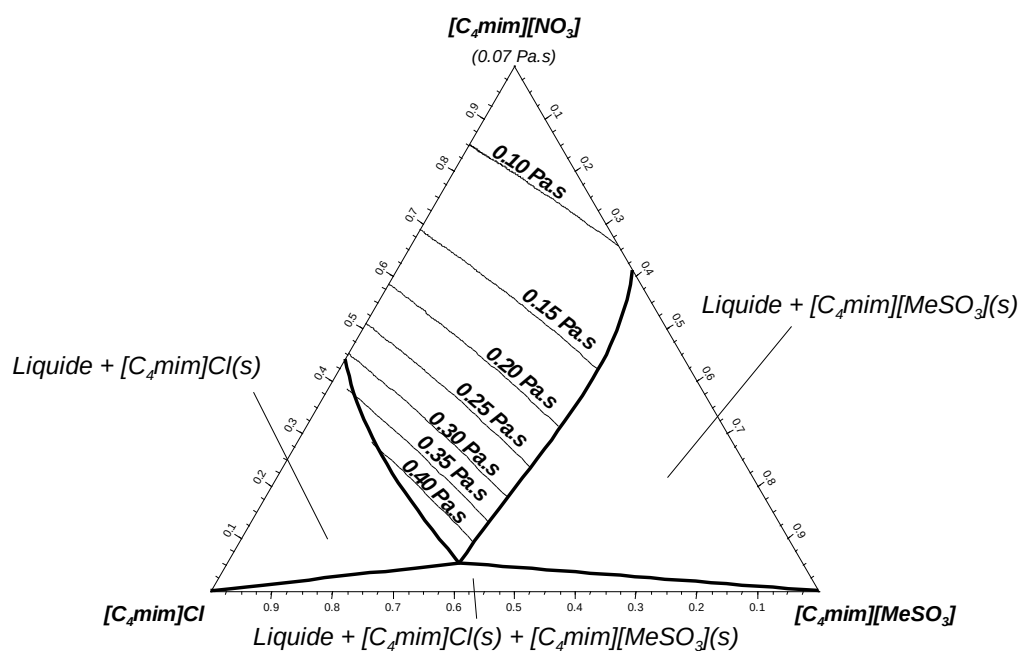
correspondrait à une diminution de la teneur en eau en chauffant, conformément à ce qui est attendu.

Tableau 7.4 Paramètres de l'équation de Grunberg-Nissan optimisés pour les trois sous-systèmes binaires et déviations correspondantes

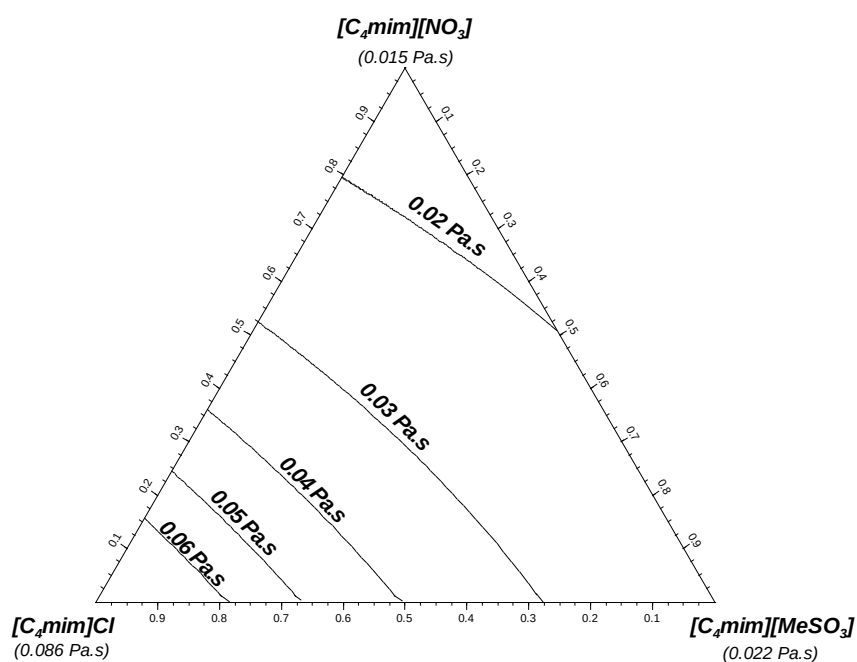
	G_{ij}	AARD (%)	Max $\Delta\eta$ (mPa.s)	Max ARD (%)
[C ₄ mim][MeSO ₃]-[C ₄ mim]Cl	-0.7333	3.27	19.7	7.36
[C ₄ mim][NO ₃]-[C ₄ mim]Cl	-1.1956	7.32	32.9	4.56
[C ₄ mim][MeSO ₃]-[C ₄ mim][NO ₃]	-0.0175	2.92	10.5	5.82
Total		4.50		

7.3 Prédictions pour le système ternaire

Le but du modèle de viscosité proposé est de pouvoir faire des prédictions pour les mélanges à trois composants sur toute la gamme de composition et de température. Afin de mieux visualiser la variation de la viscosité de la phase liquide ternaire, nous avons donc tracé les lignes d'iso-viscosité à deux températures différentes (Figure 7.10). Il ne s'agit là que d'une tentative de prédiction puisqu'il n'est pas possible de vérifier la capacité prédictive du modèle, étant donné qu'aucune donnée de viscosité ternaire n'a pu être obtenue pour ce système, en particulier à cause des gros problèmes d'hygroscopie mentionnées précédemment pour le sous-système binaire [C₄mim][NO₃]-[C₄mim]Cl.



(a)



(b)

Figure 7.10 Courbes d'iso-viscosité calculées (prédites) pour le système ternaire $[C_4mim]Cl$ - $[C_4mim][NO_3]$ - $[C_4mim][MeSO_3]$ avec le modèle de viscosité proposé à 318 K (a) et à 363 K (b)

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

8.1 Tendances structurales générales

Dans le cadre de ce projet, la viscosité de différents types de mélanges liquides ioniques purs a été mesurée; ce qui a permis de dégager des tendances pour l'influence de la structure des ions et de la nature des interactions ion-ion sur la viscosité.

Pour le premier système étudié dans l'article 1 ([C₄mpy][PF₆]-[C₄mpip][PF₆]-[C₄mpyr][PF₆]), l'influence de l'aromaticité du cation sur la viscosité est mise en avant. L'aromaticité du cation conduit à deux effets : celui qui contribue à diminuer la viscosité est la délocalisation de la charge positive; ce qui affaiblit les interactions électrostatiques. Un autre effet est lié aux interactions π -anion favorables [313]. Les interactions π -anion étant de plus faible portée, ces dernières peuvent être plus facilement perturbées par l'agitation thermique; ce qui impliquerait que l'entropie configurationnelle varierait de façon plus importante avec la température. Cela pourrait expliquer entre autres pourquoi certains composés moléculaires aromatiques, pour lesquels les interactions π - π sont présentes, sont typiquement plus fragiles (e.g.: toluène) que leurs homologues aliphatiques (e.g.: 1-méthylcyclohexane) [95].

Pour le deuxième système étudié dans l'article 2 (système ternaire réciproque d'halogénures de 1-alkylpyridinium), deux effets de la nature des ions sur la viscosité sont observés : la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle. L'effet le plus important observé est l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la viscosité. D'une part, l'augmentation de la chaîne alkyle augmente la taille du cation et diminue donc sa mobilité [287]. Du point de vue énergétique, augmenter la longueur de la chaîne alkyle contribue à augmenter les interactions dispersives et la taille des domaines apolaires; ce qui pourrait limiter d'autant plus la mobilité du cation donc à augmenter la viscosité du liquide. Des simulations de dynamique moléculaire ainsi que des études expérimentales effectuées principalement pour les liquides ioniques de type [C_nmim][X] (où X est un anion variable) montrent que la ségrégation des chaînes alkyles en phase liquide commence pour n= 4. Le nombre d'études similaires portant sur la ségrégation des liquides ioniques de type [C_npy][X] est limité [294, 295] mais ces dernières suggèrent un comportement similaire à celui des composés [C_nmim][X]. La viscosité change peu entre les anions bromure et chlorure en raison de leur similarité en taille et en polarisabilité.

Pour le deuxième système à cation commun considéré ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$), l'influence de la nature de l'anion sur la viscosité est caractérisée. En particulier, une corrélation entre le caractère accepteur de liaisons hydrogène et la viscosité a été étudiée.

On peut déduire de ces observations que la viscosité dépend d'un grand nombre de facteurs énergétiques et géométriques. Ces effets sont parfois antagonistes et leur importance dépend de la température. Les propriétés des mélanges de liquides ioniques comportant des ions très différents ne peuvent être modélisées que si une connaissance de la structure et des interactions, et leur évolution avec la composition et la température, est acquise.

8.2 Modèle de viscosité

L'application du modèle de viscosité proposé dans ce mémoire a permis de décrire la viscosité de deux systèmes ternaires à ion commun et d'un système ternaire réciproque (avec deux cations et deux anions) ainsi que tous les sous-systèmes binaires à ion commun associés. Globalement, des résultats satisfaisants ont été obtenus (AARD <6.65 %) avec un nombre limité de paramètres ajustables. La plupart des modèles de viscosité issus de la littérature appliqués aux mélanges de liquides ioniques comprennent un plus grand nombre de paramètres ajustables. De plus, une connaissance de la densité est nécessaire à l'application de la majorité de ces modèles; ce qui implique d'avoir des données expérimentales ou une équation d'état pour la calculer. À pression atmosphérique, le volume molaire varie peu avec la température et ne permet pas de rendre compte de la dépendance en température non-Arrhénienne de la viscosité des liquides ioniques [239]. Dans ce projet de maîtrise, la viscosité des liquides ioniques à pression atmosphérique a pu être décrite sans l'introduction de la densité dans le modèle. Pour ajouter l'effet de la pression, l'introduction d'un terme volumétrique a déjà été proposé par Masiewicz *et al.* [314].

La principale limite du modèle de viscosité proposé est la surestimation de la viscosité à basse température. Cela a été principalement relevé dans l'article 1 (Chapitre 5). En particulier, la dépendance en température proposée pour l'entropie configurationnelle ne permet pas de décrire cette dernière sur toute la gamme de température considérée dans le cas de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ pur. Cette expression est néanmoins suffisante dans l'intervalle de température pour lequel les données de viscosité sont mesurées. Cette limite pourrait s'avérer problématique pour la prédiction de la

viscosité d'un mélange ternaire à ion commun si la température du liquidus était beaucoup plus basse que la limite inférieure de l'intervalle de température considéré pour les sous-systèmes binaires correspondants, comme c'est le cas pour un eutectique ternaire. Dans ce cas de figure, il faudrait introduire un terme « ternaire » dans le modèle afin de corriger l'extrapolation à basse température. Dans le cas du système ternaire à cation commun $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}-[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]-[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$, la température de l'eutectique ternaire est estimée à 291 K, soit 7 degrés en-dessous de la température la plus basse utilisée pour l'obtention des paramètres binaires (298 K), et il est probable qu'au voisinage du point eutectique ternaire, la viscosité soit surestimée par le modèle.

Une solution possible serait de proposer une expression plus complexe de l'entropie configurationnelle et donc de la viscosité. L'équation MYEGA est basée sur la théorie des contraintes en supposant une fonction simple de la température pour l'entropie configurationnelle :

$$S_c(T) = 3k_B N_A \ln \Omega \exp\left(-\frac{H}{RT}\right) \quad (114)$$

Cette expression revient à estimer le nombre de degrés de liberté par atome en supposant que toutes les contraintes énergétiques (i.e. liaisons) dans le liquide ont la même amplitude et qu'elles varient de la même façon avec la température. Cette approximation conduit à un modèle de viscosité simple et compact qui a été initialement développé pour la description de la viscosité des oxydes. Pour les liquides ioniques qui présentent des hétérogénéités structurales, l'expression du nombre du degré de liberté par atome devrait comporter plus de termes afin de séparer explicitement les différents types de contraintes existant dans le liquide. Une connaissance de la structure du liquide est essentielle afin de proposer un modèle topologique similaire à celui proposé par Gupta et Mauro pour le système $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ [315], qui décrit le système comme un ensemble de tétraèdres GeSe_2 et d'unités Ge_2Se_3 dont la proportion varie selon la composition et qui permet de moduler le nombre et le type de contraintes.

Le modèle de viscosité proposé utilise les fractions de quadruplets (qui se réduisent à des paires dans les systèmes à ion commun) calculées à partir du modèle thermodynamique plutôt que les fractions molaires pour exprimer la dépendance en composition de la viscosité. Cette approche, par son formalisme, présente deux avantages potentiels : une description appropriée des systèmes ternaires réciproques ainsi que des mélanges (à ion commun ou réciproques) fortement ordonnés.

Dans l'article 2 (Chapitre 6), le modèle de viscosité proposé a été testé sur un système ternaire réciproque présentant peu d'écart à l'idéalité. Une anomalie pour deux compositions très voisines dans le carré réciproque empêche de valider le modèle qui ne peut décrire simultanément ces deux compositions avec le même jeu de paramètres. D'après le modèle de viscosité et l'approche dérivée de l'équation de Grunberg-Nissan et du modèle de Temkin considérés dans l'article 2, ces deux compositions devraient avoir des viscosités très proches sur toute la gamme de température considérée. Or, un écart de l'ordre de 10 mPa.s a été observé à basse température. Cet écart pourrait être dû soit à un phénomène physique non pris en compte dans le modèle, soit à un artefact expérimental. Compte tenu de la bonne reproductibilité des mesures, cette dernière explication est peu probable et a donc été écartée. Les résultats semblent suggérer une restructuration du liquide à basse température; ce qu'il faudrait confirmer par des simulations en dynamique moléculaire et des études de la structure du liquide. Dans ce cas, le modèle de viscosité qui se base uniquement sur le modèle thermodynamique serait insuffisant car il ne rendrait pas compte de l'évolution de la structure avec la température.

Tous les systèmes étudiés dans le cadre de ce projet présentent de faibles écarts à l'idéalité et le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets (MQMQA) a été appliqué avec succès à ces systèmes pour modéliser leurs propriétés thermodynamiques (principalement le diagramme de phases). Comme il a été remarqué par Robelin [316], le modèle thermodynamique actuel ne prend pas en compte explicitement les interactions de type van der Waals, les liaisons hydrogènes et les interactions de type π et ne permettrait donc pas de décrire rigoureusement ces systèmes. Le succès du MQM appliqué aux systèmes considérés dans ce projet est dû à la similarité des cations et anions étudiés. Par exemple, s'il existait un certain ordonnancement chimique local dans le liquide, le remplacement d'un ion par un autre de structure quasi-identique n'affecterait pas la structure des agrégats dans le liquide, en particulier ceux dus aux interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles apolaires. Par conséquent, le fait que ces interactions ne soient pas prises en compte dans le modèle thermodynamique ne poserait pas de problème dans ce cas particulier pour décrire l'entropie configurationnelle de mélange. Cependant, cela pourrait avoir une influence sur la viscosité si la formation des agrégats et leur évolution avec la température étaient ignorées, tel qu'il a été discuté dans le Chapitre 6.

Une première étape consisterait donc à adapter le modèle thermodynamique actuel à ce type de liquides. Les quadruplets pourraient ne pas suffire pour décrire tous les types d'ordonnancement à

courte distance. Cependant, cela ne garantit pas que le modèle de viscosité qui en dérive donnerait de meilleurs résultats. Comme nous l'avons vu dans l'article 2, le système ternaire réciproque étudié s'écarte peu de l'idéalité et sa viscosité ne peut pas être décrite sur toute la gamme de composition et de température par le modèle de viscosité proposé. Afin d'appliquer avec succès le modèle de viscosité aux mélanges présentant de grandes déviations par rapport à l'idéalité, pour lesquels l'approche serait vraiment puissante, l'expression de l'entropie configurationnelle du liquide devrait également être modifiée en conséquence, tel que discuté plus haut. L'étude de la structure du liquide serait utile pour développer une expression plus élaborée du nombre de degré de liberté dans celui-ci et de son évolution avec la température.

CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le but de ce projet était de développer un modèle de viscosité pour les mélanges binaires et ternaires de liquides ioniques, notamment ceux formant des eutectiques, capable de reproduire la viscosité sur toute la gamme de température et de composition. La nouveauté du projet réside dans le calcul de la viscosité en-dessous de la température de fusion des liquides ioniques purs correspondants, où un comportement non-arrhénien est observé. Un nouveau modèle de viscosité basé sur l'équation MYEGA à trois paramètres a été proposé. Cette équation est basée sur la théorie de Gibbs-Adam qui relie le temps de relaxation à l'évolution de l'entropie configurationnelle du liquide en fonction de la composition et de la température. Mauro *et al.* [29] proposent une expression simple de l'entropie configurationnelle; ce qui permet d'introduire une dépendance en température super-arrhénienne à l'aide d'une double exponentielle. Afin de simplifier le modèle et de rester cohérent avec le raisonnement des auteurs, qui proposent un pré-facteur universel pour l'équation (92), ce dernier a été fixé à $10^{-3.5}$ Pa.s, avoisinant les valeurs obtenues pour les liquides moléculaires et ioniques étudiés (o-terphenyl et $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$). La dépendance en composition est introduite en exprimant les paramètres du modèle par une fonction des fractions de quadruplets calculées à partir du modèle thermodynamique développé préalablement. Le modèle de viscosité comporte 9 paramètres (6 unaires et 3 binaires) pour un système ternaire à ion commun et 14 paramètres (8 unaires, 4 binaires et 2 ternaires réciproques) pour un système ternaire réciproque (avec 2 cations différents et 2 anions différents). Ce modèle a été paramétré pour tous les sous-systèmes unaires et binaires des systèmes ternaires à ion commun $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ et $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{PF}_6]$ et du système ternaire réciproque $[\text{C}_2\text{py}]$, $[\text{C}_4\text{py}]$ // Br, Cl. Les données ternaires, lorsqu'elles étaient disponibles, ont permis de tester la capacité prédictive du modèle et de la comparer à l'équation de Grunberg-Nissan largement utilisée dans la littérature. Les résultats obtenus sont dans l'ensemble très satisfaisants.

Les données originales de viscosité pour le mélange ternaire à ion commun $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpip}][\text{PF}_6]$ - $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{PF}_6]$ ainsi que pour les mélanges binaires et les liquides ioniques purs correspondants ont pour la plupart été obtenues par l'étudiante dans le cadre de ce projet. Afin de s'assurer que les données ont été obtenues pour des échantillons monophasiques liquides, les diagrammes de phases pour deux sections isoplèthes du système ternaire $[\text{C}_4\text{mpy}][\text{PF}_6]$ -

[C₄mipip][PF₆]-[C₄mpyrr][PF₆] ainsi que pour les sous-systèmes binaires et unaires correspondants ont été mesurés, principalement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces données ont servi à la paramétrisation du modèle thermodynamique. Les paramètres du modèle ont été stockés dans une base de données, permettant l'utilisation du logiciel FactSage pour le calcul de la température du liquidus et des fractions de quadruplets utilisées dans le modèle de viscosité. Les données de viscosité ont été reproduites de façon très satisfaisante avec un AARD de 1.71 % et 1.28 % pour la calibration et la prédiction, respectivement.

Pour le système ternaire réciproque [C₂py], [C₄py]// Br, Cl, de nouvelles données de viscosité ont été obtenues par le groupe de Prof. Marcin Smiglak pour tous les sous-systèmes binaires à ion commun et unaires ainsi que pour les deux sections diagonales réciproques correspondantes. Les températures du liquidus et les fractions de quadruplets ont été calculées à partir du modèle thermodynamique développé par Meysam Mirarabrazi dans le cadre d'un projet de maîtrise antérieur [25, 37]. Les paramètres binaires du modèle de viscosité ont été optimisés afin de reproduire les données de viscosité binaires avec un AARD de 3.60 %. La stratégie d'optimisation du modèle utilisée a consisté à calculer les paramètres réciproques à partir des données de viscosité le long d'une section diagonale réciproque puis à comparer les prédictions avec les données expérimentales le long de l'autre section, afin de valider les paramètres obtenus. Des combinaisons et jeux de paramètres différents ont été testés et la stratégie minimisant les déviations a été favorisée. Un écart important (et reproductible) entre les viscosités de deux compositions voisines au centre du carré réciproque a été observé à basse température et n'a pas pu être expliqué par le modèle de viscosité. Une modification à basse température de la nanostructure de ces mélanges a été proposée pour justifier cet écart.

Les données de viscosité et d'équilibres de phases pour les sous-systèmes binaires du système ternaire à ion commun [C₄mim]Cl-[C₄mim][NO₃]-[C₄mim][MeSO₃] ont été obtenues par Vieira *et al.* [30]. En raison de problèmes d'ordre expérimental, des mesures ternaires n'ont pas pu être effectuées. Suivant la même méthodologie, les températures du liquidus et les fractions de quadruplets ont été calculées à partir du modèle thermodynamique développé par Meysam Mirarabrazi. Les données de viscosité des sous-systèmes binaires ont été reproduites avec un AARD global de 2.12 %. Des prédictions pour la viscosité du système ternaire ont été faites.

Les travaux effectués dans le cadre de ce projet de maîtrise ont permis de proposer un modèle de viscosité simple et rendant compte de la dépendance non-Arrhénienne en température de la viscosité des liquides ioniques. L'introduction de la dépendance compositionnelle par les fractions de quadruplets, dérivées du modèle thermodynamique, permettrait potentiellement de tenir compte des extrema observés dans les courbes de viscosité-composition qui seraient liés *a priori* aux compositions d'ordonnement en phase liquide pour des systèmes présentant des déviations par rapport à l'idéalité significatives. De plus, le modèle par son formalisme permet de décrire les mélanges de deux liquides ioniques comportant deux cations et deux anions différents en considérant les ordonnancements de type premiers voisins (cation-anion) et deuxièmes voisins (cation-cation et anion-anion). Les données de viscosité utilisées dans le présent travail pour l'obtention des paramètres du modèle ont été reproduites de façon généralement satisfaisante avec une déviation maximale représentant moins de 10 % de la viscosité dans la plupart des cas. Les exceptions observées (déviations de l'ordre de 20 %) restent inexplicables et sont peut-être une indication des limites du modèle de viscosité.

Tel qu'il a été discuté précédemment, le modèle de viscosité développé reste sujet à des améliorations, en particulier pour l'expression mathématique de l'entropie configurationnelle en se basant sur l'évolution de la structure du liquide. En outre, l'introduction d'un terme volumique afin de pouvoir décrire la dépendance en pression de la viscosité serait envisageable afin de rendre le modèle plus général.

Ce projet de maîtrise fait suite au développement d'un modèle thermodynamique pour les mélanges de liquides ioniques [25]. Le Modèle Quasichimique Modifié dans l'Approximation des Quadruplets avait été appliqué avec succès aux systèmes présentant de faibles déviations par rapport à l'idéalité, étudiés alors et repris dans le présent travail pour le développement du modèle de viscosité qui en dérive.

L'intérêt d'un modèle thermodynamique robuste est de pouvoir l'implémenter dans un outil de simulation numérique afin d'explorer une ou plusieurs variables (T , P , x) pertinentes pour l'optimisation d'un procédé visé. Certains mélanges de liquides ioniques d'intérêt pour le traitement du CO₂ post-combustion [73], et l'extraction liquide-liquide de métaux de transition [66], entre autres, présentent des écarts importants à l'idéalité. Ces mélanges présentent des cations et/ou des anions de taille ou de structure très différentes. De plus, certaines applications des liquides

ioniques impliquent leur combinaison avec des composés de nature chimique très différente tels que des sels inorganiques pour l'électrodéposition des métaux [317] et les batteries Li-ion [318] ou des composés moléculaires comme l'eau pour l'extraction liquide-liquide [319]. Afin de pouvoir décrire des propriétés d'intérêt comme la solubilité, la conductivité électrique, ou la viscosité à l'aide de modèles liés au modèle thermodynamique, ce dernier doit donc être adapté à ces mélanges complexes.

Certaines recommandations sont donc faites suite aux conclusions tirées plus haut :

- Adapter le formalisme du Modèle Quasichimique Modifié aux mélanges de liquides ioniques dont les constituants individuels présentent une grande différence de taille de cation et/ou anion. Robelin avait suggéré qu'un ion de plus grande taille pourrait occuper plusieurs sites sur un sous-réseau et que les équations du modèle devraient être modifiées en conséquence afin de décrire ces systèmes « mixtes » [316] .
- Effectuer des simulations de dynamique moléculaire en utilisant des potentiels appropriés pour les liquides ioniques [320] afin de proposer un modèle le plus représentatif possible de la dynamique des ions et de la structure locale possible et analyser l'évolution de ces dernières avec la température et la composition. Des données complémentaires de diffusion des rayons-X (WAXD, SAXD), de diffraction de neutrons, de spectroscopie Raman, infrarouge ou RMN pourraient être utilisées pour l'étude de la structure locale et/ou de la dynamique.
- Modifier l'expression de l'entropie configurationnelle dans le modèle de viscosité, afin d'en améliorer la dépendance en température. Cela nécessiterait de séparer les différentes contraintes énergétiques en composantes individuelles en fonction du type d'interactions intermoléculaires ayant un plus grand impact sur la viscosité.
- Introduire dans le modèle de viscosité un terme volumique tel que proposé par Masiewicz *et al.* [314] ou une dépendance en pression explicite. Pour calibrer ce modèle modifié, des mesures de viscosité en fonction de la pression devraient être effectuées.

La pertinence des changements proposés ci-dessus dépendra des composés et applications d'intérêts futurs, et de l'utilisation qui sera faite du modèle de viscosité. Pour les mélanges de liquides ioniques aux ions similaires en nature et en taille, le modèle de viscosité proposé permet

de calculer la viscosité à pression atmosphérique sur une large gamme de température et de composition avec une précision acceptable et peut être facilement implémenté dans un outil de simulation numérique. Certaines grandeurs calculées sont cependant peu sensibles à la précision de la viscosité, comme par exemple la perte de charge en régime turbulent. La précision requise dépend donc du procédé considéré. L'ajout de paramètres du modèle serait superflu si la précision ajoutée était supérieure à celle de la méthode de conception du procédé, ou en phase exploratoire.

Ce projet de maîtrise constitue le premier pas vers le développement d'un modèle de viscosité robuste pour les liquides ioniques et leurs mélanges. La prochaine étape nécessitera une connaissance de l'organisation supramoléculaire au sein du liquide et de son évolution dynamique à différentes échelles spatiales et temporelles.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Stark et K. R. Seddon, "Ionic Liquids," dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [2] R. Hayes, G. G. Warr et R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, vol. 115, n°. 13, p. 6357-6426, 2015.
- [3] R. D. Rogers et K. R. Seddon, "Ionic Liquids--Solvents of the Future?," *Science*, vol. 302, n°. 5646, p. 792-793, 2003.
- [4] M. J. Earle et K. R. Seddon, "Ionic Liquids: Green Solvents for the Future," dans *Clean Solvents*, vol. 819: American Chemical Society, 2002, p. 10-25.
- [5] D. Zhao, Y. Liao et Z. Zhang, "Toxicity of Ionic Liquids," *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 35, n°. 1, p. 42-48, 2007.
- [6] K. R. Seddon, "Ionic Liquids: Designer Solvents," communication présentée à The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings, Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Patras, 1999, p. 131-135.
- [7] M. Freemantle, "Designer Solvents," *Chemical & Engineering News Archive*, vol. 76, n°. 13, p. 32-37, 1998.
- [8] N. V. Plechkova et K. R. Seddon, "Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry," *Chem Soc Rev*, vol. 37, n°. 1, p. 123-50, 2008.
- [9] R. S. Kalb, "Toward Industrialization of Ionic Liquids," dans *Commercial Applications of Ionic Liquids*, M. B. Shiflett, Édité. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 261-282.
- [10] M. Maase, K. Massone, K. Halbritter, R. Noe, M. Bastsch, W. Siegel *et al.*, "Method for the Separation of Acids from Chemical Reaction Mixtures by Means of Ionic Fluids," US Patent n°. 7351339B2, 2002.
- [11] Y. Chauvin, B. Gilbert et I. Guibard, "Catalytic Dimerization of Alkenes by Nickel Complexes in Organochloroaluminate Molten Salts," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n°. 23, p. 1715-1716, 1990.
- [12] Y. Chauvin, R. De Souza et H. Olivier, "Catalytic Composition for Biphasic Catalysis, in Particular Using Nickel Complexes, and a Process for the Oligomerization of Olefins," US Patent n°. 5723712A, 1995.
- [13] K. Hell, B. Weyershausen et U. Hesse, "Process for Preparing Organomodified Polysiloxanes Using Ionic Liquids," US Patent n°. 20040014925A1, 2003.
- [14] A. Schönweiz et R. Franke, "Supported Ionic Liquid Phase (Silp) Materials in Hydroformylation Catalysis," *Supported ionic liquids: fundamentals and applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [15] A. Michud, M. Tanttu, S. Asaadi, Y. Ma, E. Netti, P. Kääriäinen *et al.*, "Ioncell-F: Ionic Liquid-Based Cellulosic Textile Fibers as an Alternative to Viscose and Lyocell," *Textile Research Journal*, vol. 86, n°. 5, p. 543-552, 2016.

- [16] (2018) Aalto Speeds up Development of Ecological Textile Fibres with New Pilot Plant. [En ligne]. Disponible: <https://www.aalto.fi/news/aalto-speeds-up-development-of-ecological-textile-fibres-with-new-pilot-plant>
- [17] C. Schmidt, M. Beck, M. Ahrenberg, C. Schick, O. Keßler et U. Kragl, "Room Temperature Ionic Liquids in a Heat Treatment Process for Metals," *RSC Advances*, vol. 4, n°. 98, p. 55077-55081, 2014.
- [18] A. H. Tullo, "The Time Is Now for Ionic Liquids," *Chemical & Engineering News*, vol. 98, n°. 5, 2020. [En ligne]. Disponible: <https://cen.acs.org/materials/ionic-liquids/time-ionic-liquids/98/i5>
- [19] T. Halaye. (2019) Ionic Liquids Market Projected to Reach Usd 55.9 Million by 2025. [En ligne]. Disponible: <https://amarketreportsjournal.com/ionic-liquids-market-projected-to-reach-usd-55-9-million-by-2025/20861/>
- [20] K. E. Gutowski, "Industrial Uses and Applications of Ionic Liquids," *Physical Sciences Reviews*, vol. 3, n°. 5, 2018.
- [21] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi *et al.*, "Factsage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016," *Calphad*, vol. 54, p. 35-53, 2016.
- [22] L. Kaufman, *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals*. United States, 1970.
- [23] A. Kroupa, "Modelling of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties Using Calphad Method – Development of Thermodynamic Databases," *Computational Materials Science*, vol. 66, p. 3-13, 2013.
- [24] A. D. Pelton et P. Chartrand, "The Modified Quasi-Chemical Model: Part II. Multicomponent Solutions," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n°. 6, p. 1355-1360, 2001.
- [25] M. Mirarabrazi, "Modeling the Phase Diagram and Density of Binary and Ternary Systems of Ionic Liquids," Mémoire de Maîtrise, Génie Chimique, Université de Montréal, École Polytechnique 2017.
- [26] A. D. Pelton, P. Chartrand et G. Eriksson, "The Modified Quasi-Chemical Model: Part IV. Two-Sublattice Quadruplet Approximation," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32, n°. 6, p. 1409-1416, 2001.
- [27] H. Eyring, "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, n°. 4, p. 283-291, 1936.
- [28] C. Robelin et P. Chartrand, "A Viscosity Model for the (NaF + AlF₃ + CaF₂ + Al₂O₃) Electrolyte," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, n°. 5, p. 764-774, 2011, 764.
- [29] J. C. Mauro, Y. Yuanzheng, A. J. Ellison, P. K. Gupta et D. C. Allan, "Viscosity of Glass-Forming Liquids," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, n°. 47, p. 19780-4, 2009.
- [30] N. S. M. Vieira, I. Vázquez-Fernández, J. M. M. Araújo, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo *et al.*, "Physicochemical Characterization of Ionic Liquid Binary Mixtures

- Containing 1-Butyl-3-Methylimidazolium as the Common Cation," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 64, p. 4891-4903, 2019.
- [31] E. P. Yambou, B. Gorska et F. Béguin, "Binary Mixtures of Ionic Liquids Based on Emim Cation and Fluorinated Anions: Physico-Chemical Characterization in View of Their Application as Low-Temperature Electrolytes," *Journal of Molecular Liquids*, p. 111959, 2019.
- [32] P. Walden, "Über Den Zusammenhang Zwischen Dem Grenzwert Der Molekularen Leitfähigkeit Und Der Innern Reibung," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 78, n°. 1, p. 257-283, 1911.
- [33] F. H. Hurley et T. P. Wier, "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 98, n°. 5, p. 207-212, 1951.
- [34] V. R. Koch, L. L. Miller et R. A. Osteryoung, "Electroinitiated Friedel-Crafts Transalkylations in a Room-Temperature Molten-Salt Medium," *Journal of the American Chemical society*, vol. 98, n°. 17, p. 5277-5284, 1976.
- [35] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller et R. A. Osteryoung, "Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt," *Journal of the American Chemical society*, vol. 97, n°. 11, p. 3264-3265, 1975.
- [36] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson et C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis," *Inorganic Chemistry*, vol. 21, n°. 3, p. 1263-1264, 1982.
- [37] M. Mirarabrazi, O. Stolarska, M. Smiglak et C. Robelin, "Solid-Liquid Equilibria for a Pyrrolidinium-Based Common-Cation Ternary Ionic Liquid System, and for a Pyridinium-Based Ternary Reciprocal Ionic Liquid System: An Experimental Study and a Thermodynamic Model," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n°. 1, p. 637-657, 2018.
- [38] M. Kunze, S. Jeong, G. B. Appetecchi, M. Schoenhoff, M. Winter et S. Passerini, "Mixtures of Ionic Liquids for Low Temperature Electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 82, p. 69-74, 2012.
- [39] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Perez, F. Malbosc *et al.*, "Capacitive Energy Storage from -50°C to 100°C Using an Ionic Liquid Electrolyte," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n°. 19, p. 2396-2401, 2011.
- [40] T. Vogl, S. Passerini et A. Balducci, "The Impact of Mixtures of Protic Ionic Liquids on the Operative Temperature Range of Use of Battery Systems," *Electrochemistry Communications*, vol. 78, p. 47-50, 2017.
- [41] L. Timperman, A. Vigeant et M. Anouti, "Eutectic Mixture of Protic Ionic Liquids as an Electrolyte for Activated Carbon-Based Supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 155, p. 164-173, 2015.

- [42] M. Taige, D. Hilbert et J. S. Schubert Thomas, "Mixtures of Ionic Liquids as Possible Electrolytes for Lithium Ion Batteries," dans *Zeitschrift für Physikalische Chemie* vol. 226, éd, 2012, p. 129.
- [43] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang *et al.*, "High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on Solvent-Free Electrolytes Produced from Eutectic Melts," *Nature Materials*, vol. 7, n°. 8, p. 626-630, 2008.
- [44] Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel *et al.*, "Dye-Sensitized Solar Cells with Solvent-Free Ionic Liquid Electrolytes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n°. 35, p. 13775-13781, 2008.
- [45] C. Graenacher, "Cellulose Solution," US Patent n°. 1943176A, 1934.
- [46] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey et R. D. Rogers, "Dissolution of Cellose with Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical society*, vol. 124, n°. 18, p. 4974-4975, 2002.
- [47] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin *et al.*, "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids and Its Application: A Mini-Review," *Green Chemistry*, vol. 8, n°. 4, p. 325-327, 2006.
- [48] G. Gurau, H. Wang, Y. Qiao, X. Lu, S. Zhang et R. D. Rogers, "Chlorine-Free Alternatives to the Synthesis of Ionic Liquids for Biomass Processing," *Pure and applied chemistry*, vol. 84, n°. 3, p. 745-754, 2012.
- [49] R. D. Rogers, D. T. Daly et G. Gurau, "Methods for Dissolving Polymers Using Mixtures of Different Ionic Liquids and Compositions Comprising the Mixtures," US Patent n°. 20120216705A1, 2010
- [50] J. Long, B. Guo, X. Li, Y. Jiang, F. Wang, S. C. Tsang *et al.*, "One Step Catalytic Conversion of Cellulose to Sustainable Chemicals Utilizing Cooperative Ionic Liquid Pairs," *Green Chemistry*, vol. 13, n°. 9, p. 2334-2338, 2011.
- [51] O. Stolarska, A. Pawlowska-Zygarowicz, A. Soto, H. Rodriguez et M. Smiglak, "Mixtures of Ionic Liquids as More Efficient Media for Cellulose Dissolution," *Carbohydr. Polym.*, vol. 178, p. 277-285, 2017.
- [52] J. L. Anderson, J. K. Dixon et J. F. Brennecke, "Solubility of Co₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-Methylpyridinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide: Comparison to Other Ionic Liquids," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n°. 11, p. 1208-1216, 2007.
- [53] M. Wang, L. Zhang, L. Gao, K. Pi, J. Zhang et C. Zheng, "Improvement of the CO₂ Absorption Performance Using Ionic Liquid [N₂emim][Bf₄] and [Emim][Bf₄]/[Bmim][Bf₄] Mixtures," *Energy & Fuels*, vol. 27, n°. 1, p. 461-466, 2012.
- [54] A. Finotello, J. E. Bara, S. Narayan, D. Camper et R. D. Noble, "Ideal Gas Solubilities and Solubility Selectivities in a Binary Mixture of Room-Temperature Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n°. 8, p. 2335-2339, 2008.
- [55] M. B. Shiflett et A. Yokozeki, "Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [Emim][Acetate], [Emim][Trifluoroacetate], and [Emim][Acetate] +

- [Emim][Trifluoroacetate] Mixtures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, n°. 1, p. 108-114, 2009.
- [56] A. M. Pinto, H. Rodríguez, Y. J. Colón, A. Arce, A. Arce Jr. et A. Soto, "Absorption of Carbon Dioxide in Two Binary Mixtures of Ionic Liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n°. 17, p. 5975-5984, 2013.
- [57] Z. Lei, J. Han, B. Zhang, Q. Li, J. Zhu et B. Chen, "Solubility of Co₂ in Binary Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids at High Pressures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, n°. 8, p. 2153-2159, 2012.
- [58] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt et T. Welton, "Mixtures of Ionic Liquids," *Chem Soc Rev*, vol. 41, n°. 23, p. 7780-802, 2012.
- [59] L. C. Tomé, D. J. S. Patinha, C. S. R. Freire, L. P. N. Rebelo et I. M. Marrucho, "Co₂ Separation Applying Ionic Liquid Mixtures: The Effect of Mixing Different Anions on Gas Permeation through Supported Ionic Liquid Membranes," *RSC Advances*, vol. 3, n°. 30, p. 12220-12229, 2013.
- [60] A. S. Ivanova, T. Brinzer, E. A. Roth, V. A. Kusuma, J. D. Watkins, X. Zhou *et al.*, "Eutectic Ionic Liquid Mixtures and Their Effect on Co₂ Solubility and Conductivity," *RSC Advances*, vol. 5, n°. 63, p. 51407-51412, 2015.
- [61] W. Mengmeng, T. Quanyin, J. F. Chiang et L. Jinhui, "Recovery of Rare and Precious Metals from Urban Mines-a Review," *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 11, n°. 5, p. 1 (17 pp.), 2017.
- [62] A. Stojanovic et B. K. Keppler, "Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals," *Separation Science and Technology*, vol. 47, n°. 2, p. 189-203, 2012.
- [63] J. J. H. Davis, "Task-Specific Ionic Liquids," *Chemistry Letters*, vol. 33, n°. 9, p. 1072-1077, 2004.
- [64] S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda et K. Bessho, "Selective Extraction of Palladium and Platinum from Hydrochloric Acid Solutions by Trioctylammonium-Based Mixed Ionic Liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n°. 22, p. 12735-12740, 2011.
- [65] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki *et al.*, "Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions," *Chemical Communications*, n°. 1, p. 135-136, 2001.
- [66] D. Azizi et F. Larachi, "Immiscible Dual Ionic Liquid-Ionic Liquid Mineral Separation of Rare-Earth Minerals," *Separation and Purification Technology*, vol. 191, p. 340-353, 2018, 340.
- [67] O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez et M. Smiglak, "Properties Modification by Eutectic Formation in Mixtures of Ionic Liquids," *RSC Advances*, vol. 5, n°. 28, p. 22178-22187, 2015.
- [68] G. Annat, M. Forsyth et D. R. MacFarlane, "Ionic Liquid Mixtures—Variations in Physical Properties and Their Origins in Molecular Structure," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, n°. 28, p. 8251-8258, 2012.

- [69] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter et S. Passerini, "Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 28, p. 12364-12369, 2010.
- [70] M. Montanino, M. Moreno, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, S. Passerini, Q. Zhou *et al.*, "Physical and Electrochemical Properties of Binary Ionic Liquid Mixtures: (1 - X) Pyr14tfsi(X) Pyr14im14," *Electrochim. Acta*, vol. 60, p. 163-169, 2012.
- [71] J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, A. M. de Ferro, A. B. Pereira, N. V. Plechkova, L. P. N. Rebelo *et al.*, "Protonic Ammonium Nitrate Ionic Liquids and Their Mixtures: Insights into Their Thermophysical Behavior," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 120, n° 9, p. 2397-2406, 2016.
- [72] M. Larriba, P. Navarro, J.-B. Beigbeder, J. García et F. Rodríguez, "Mixing and Decomposition Behavior of {[4bmpy][Tf2n]+[Emim][Etso4]} and {[4bmpy][Tf2n]+[Emim][Tfes]} Ionic Liquid Mixtures," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 82, p. 58-75, 2015.
- [73] J. J. Fillion et J. F. Brennecke, "Viscosity of Ionic Liquid-Ionic Liquid Mixtures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 62, n° 6, p. 1884-1901, 2017.
- [74] J. J. Fillion, H. Xia, M. A. Desilva, M. Quiroz-Guzman et J. F. Brennecke, "Phase Transitions, Decomposition Temperatures, Viscosities, and Densities of Phosphonium, Ammonium, and Imidazolium Ionic Liquids with Aprotic Heterocyclic Anions," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, n° 8, p. 2897-2914, 2016.
- [75] F. Castiglione, G. Raos, G. Battista Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, M. Moreno *et al.*, "Blending Ionic Liquids: How Physico-Chemical Properties Change," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 8, p. 1784-1792, 2010.
- [76] A. Kazakov, J. W. Magee, R. D. Chirico, E. Paulechka, V. Diky, C. D. Muzny *et al.* Nist Standard Reference Database 147: Nist Ionic Liquids Database - (Ilthermo) [En ligne]. Disponible: <http://ilthermo.boulder.nist.gov>
- [77] Q. Dong, C. D. Muzny, A. Kazakov, V. Diky, J. W. Magee, J. A. Widegren *et al.*, "Ilthermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 52, n° 4, p. 1151-1159, 2007.
- [78] M. Larriba, S. García, P. Navarro, J. García et F. Rodríguez, "Physical Properties of N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and N-Butylpyridinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Binary Ionic Liquid Mixtures," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, n° 4, p. 1318-1325, 2012.
- [79] P. D. A. Bastos, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. B. Pereira et I. M. Marrucho, "Separation of Azeotropic Mixtures Using High Ionicity Ionic Liquids Based on 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 389, p. 48-54, 2015.
- [80] P. Navia, J. Troncoso et L. Román, "Viscosities for Ionic Liquid Binary Mixtures With a common Ion," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 37, n° 5, p. 677-688, 2008.
- [81] M. S. Paez, Y. A. Vega et C. M. Romero, "Effect of Temperature on the Viscosities and the Volumetric Properties of the Binary Mixtures of the Ionic Liquids [Bmim][Pf6] and [Bmim][Cf3so3]," *J. Mol. Liq.*, vol. 243, p. 78-84, 2017.

- [82] Y. O. Andriyko, W. Reischl et G. E. Nauer, "Trialkyl-Substituted Imidazolium-Based Ionic Liquids for Electrochemical Applications: Basic Physicochemical Properties," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, n°. 3, p. 855-860, 2009.
- [83] A. Stoppa, R. Buchner et G. Heftner, "How Ideal Are Binary Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids?," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 153, n°. 1, p. 46-51, 2010.
- [84] H. Ning, M. Hou, Q. Mei, Y. Liu, D. Yang et B. Han, "The Physicochemical Properties of Some Imidazolium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures," *Science China Chemistry*, vol. 55, n°. 8, p. 1509-1518, 2012.
- [85] H. F. D. Almeida, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. A. P. Coutinho, M. G. Freire et I. M. Marrucho, "Densities and Viscosities of Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Cation," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, n°. 8, p. 2828-2843, 2016.
- [86] A. S. L. Gouveia, L. C. Tomé et I. M. Marrucho, "Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, n°. 1, p. 83-93, 2016.
- [87] D. Kodama, K. Sato, M. Watanabe, T. Sugawara, T. Makino et M. Kanakubo, "Density, Viscosity, and CO₂ Solubility in the Ionic Liquid Mixtures of [Bmim][Pf6] and [Bmim][Tf2a] at 313.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, p. Ahead of Print, 2017.
- [88] Y. Zheng, Y. Zheng, Q. Wang, Z. Wang et D. Tian, "Density and Viscosity of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Heptachlorodialuminate and Tetrachloroaluminate Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 62, n°. 11, p. 4006-4014, 2017.
- [89] S. Seki, N. Serizawa, S. Ono, K. Takei, K. Hayamizu, S. Tsuzuki *et al.*, "Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Room-Temperature Ionic Liquids with Common Cations/Anions," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 64, n°. 2, p. 433-441, 2019.
- [90] D. Song et J. Chen, "Density and Viscosity Data for Mixtures of Ionic Liquids with a Common Anion," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, n°. 2, p. 257-262, 2014.
- [91] D. Song et J. Chen, "Densities and Viscosities for Ionic Liquids Mixtures Containing [Eohmim][Bf4], [Bmim][Bf4] and [Bpy][Bf4]," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 77, p. 137-143, 2014.
- [92] M. Larriba, S. Garcia, P. Navarro, J. Garcia et F. Rodriguez, "Physical Characterization of an Aromatic Extraction Solvent Formed by [Bpy][Bf4] and [4bmpy][Tf2n] Mixed Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 58, n°. 6, p. 1496-1504, 2013.
- [93] W. Afzal, X. Liu et J. M. Prausnitz, "High Solubilities of Carbon Dioxide in Tetraalkyl Phosphonium-Based Ionic Liquids and the Effect of Diluents on Viscosity and Solubility," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, n°. 4, p. 954-960, 2014.
- [94] C. A. Angell, "Structural Instability and Relaxation in Liquid and Glassy Phases near the Fragile Liquid Limit," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 102, n°. 1, p. 205-221, 1988.

- [95] W. Xu, E. I. Cooper et C. A. Angell, "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n°. 25, p. 6170-6178, 2003.
- [96] H. Vogel, "The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature," *Physikalische Zeitschrift*, vol. 22, p. 645, 1921.
- [97] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. Ii," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, n°. 12, p. 789-794, 1925.
- [98] G. Tammann et W. Hesse, "Die Abhängigkeit Der Viscosität Von Der Temperatur Bie Unterkühlten Flüssigkeiten," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 156, n°. 1, p. 245-257, 1926.
- [99] Q. Zheng et J. C. Mauro, "Viscosity of Glass-Forming Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n°. 1, p. 6-25, 2017.
- [100] G. Adam et J. H. Gibbs, "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n°. 1, p. 139-146, 1965, 139.
- [101] G. G. Naumis, "Glass Transition Phenomenology and Flexibility: An Approach Using the Energy Landscape Formalism," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, n°. 42, p. 4865-4870, 2006.
- [102] H. Le Chatelier, "Sur La Viscosité Du Verre," *CR Acad. Sc. Paris*, vol. 179, p. 517-21, 1924.
- [103] S. Waterton, "The Viscosity-Temperature Relationship and Some Inferences on the Nature of Molten and of Plastic Glass," *J. Soc. Glass Technol*, vol. 16, p. 244-247, 1932.
- [104] P. Singh, R. D. Banhatti et K. Funke, "Non-Arrhenius Viscosity Related to Short-Time Ion Dynamics in a Fragile Molten Salt," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, n°. 6, p. 1096-1099, 2005.
- [105] K. Funke, "Jump Relaxation Model and Coupling Model - a Comparison," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 172-174, p. 1215-1221, 1994.
- [106] A. Šantić, W. Wrobel, M. Mutke, R. D. Banhatti et K. Funke, "Frequency-Dependent Fluidity and Conductivity of an Ionic Liquid," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, n°. 28, p. 5930-5934, 2009.
- [107] R. Haghighbakhsh et S. Raeissi, "Two Simple Correlations to Predict Viscosities of Pure and Aqueous Solutions of Ionic Liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 948-956, 2015.
- [108] R. Danner et T. Daubert, "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals—Data Compilation Design Institute for Physical Properties Data", *AIChE, Taylor and Francis, Washington DC*, 1994.
- [109] M. H. Ghatee, M. Zare, A. R. Zolghadr et F. Moosavi, "Temperature Dependence of Viscosity and Relation with the Surface Tension of Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 291, n°. 2, p. 188-194, 2010.
- [110] J. H. Hildebrand, *Viscosity and Diffusivity: A Predictive Treatment*: Wiley, 1977.

- [111] M. H. Ghatee et M. Zare, "Power-Law Behavior in the Viscosity of Ionic Liquids: Existing a Similarity in the Power Law and a New Proposed Viscosity Equation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 311, p. 76-82, 2011.
- [112] H. Sillescu, "Heterogeneity at the Glass Transition: A Review," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 243, n^o. 2, p. 81-108, 1999.
- [113] F. J. Deive, M. A. Rivas et A. Rodríguez, "Thermophysical Properties of Two Ionic Liquids Based on Benzyl Imidazolium Cation," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, n^o. 3, p. 487-491, 2011.
- [114] R. G. Seoane, S. Corderí, E. Gómez, N. Calvar, E. J. González, E. A. Macedo *et al.*, "Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n^o. 5, p. 2492-2504, 2012.
- [115] M. Moosavi, F. Khashei, A. Sharifi et M. Mirzaei, "Transport Properties of Short Alkyl Chain Length Dicationic Ionic Liquids—the Effects of Alkyl Chain Length and Temperature," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n^o. 33, p. 9087-9099, 2016.
- [116] M. Zare, M. H. Ghatee et R. Sami, "Assessment of the Temperature-Dependent Viscosity of Diverse Functionalized Ionic Liquids: Revisiting the Fluidity Equation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 488, p. 27-39, 2019.
- [117] A. Roosta et R. Bardool, "A Simple Correlation for Estimating the Viscosity of Pure Ionic Liquids and Their Binary Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n^o. 15, p. 4600-4610, 2017.
- [118] L. Grunberg et A. H. Nissan, "Mixture Law for Viscosity," *Nature*, vol. 164, n^o. 4175, p. 799, 1949.
- [119] P. K. Katti et M. M. Chaudhri, "Viscosities of Binary Mixtures of Benzyl Acetate with Dioxane, Aniline, and M-Cresol," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 9, n^o. 3, p. 442-443, 1964.
- [120] E. C. Bingham, *Fluidity and Plasticity* vol. 2: McGraw-Hill, 1922.
- [121] C. Hansch, P. P. Maloney, T. Fujita et R. M. Muir, "Correlation of Biological Activity of Phenoxyacetic Acids with Hammett Substituent Constants and Partition Coefficients," *Nature*, vol. 194, n^o. 4824, p. 178-180, 1962.
- [122] S. M. Free et J. W. Wilson, "A Mathematical Contribution to Structure-Activity Studies," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 7, n^o. 4, p. 395-399, 1964.
- [123] J. M. Andanson, X. Meng, M. Traikia et P. Husson, "Quantification of the Impact of Water as an Impurity on Standard Physico-Chemical Properties of Ionic Liquids," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 94, p. 169-176, 2016.
- [124] E. P. Grishina, L. M. Ramenskaya, M. S. Gruzdev et O. V. Kraeva, "Water Effect on Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids with Inorganic Anions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 177, p. 267-272, 2013.
- [125] C. Jimenez De La Parra, J. R. Zambrano, M. D. Bermejo, a. Martin, J. J. Segovia et M. J. Cocero, "Influence of Water Concentration in the Viscosities and Densities of Cellulose

- Dissolving Ionic Liquids. Correlation of Viscosity Data," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 91, p. 8-16, 2015.
- [126] K. R. Seddon, A. Stark et M.-J. Torres, "Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids," dans *Pure and applied chemistry* vol. 72, éd, 2000, p. 2275.
- [127] H. V. Spohr et G. N. Patey, "The Influence of Water on the Structural and Transport Properties of Model Ionic Liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, n°. 23, 2010.
- [128] C. A. N. de Castro, "Thermophysical Properties of Ionic Liquids: Do We Know How to Measure Them Accurately?," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 156, n°. 1, p. 10-17, 2010.
- [129] C. A. Nieto de Castro, F. J. V. Santos, J. M. N. A. Fareleira et W. A. Wakeham, "Metrology of Viscosity: Have We Learned Enough?," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, n°. 2, p. 171-178, 2009.
- [130] M. Gaune-Escard et K. R. Seddon, "Accurate Measurement of Physicochemical Properties on Ionic Liquids and Molten Salts," dans *Molten Salts and Ionic Liquids: Never the Twain?*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006, p. 229-263.
- [131] Y. Zhao, Y. Huang, X. Zhang et S. Zhang, "A Quantitative Prediction of the Viscosity of Ionic Liquids Using σ -Profile Molecular Descriptors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n°. 5, p. 3761-3767, 2015.
- [132] Y. Zheng, Q. Mo et Z. Liu, "The Studies of Qspr/Qsar for Ionic Liquids," *Huaxue Jinzhan*, vol. 21, n°. 9, p. 1772-1781, 2009.
- [133] G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana et X. Chen, "Qspr Study on the Viscosity of Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide-Based Ionic Liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 184, p. 51-59, 2013.
- [134] K. Tochigi et H. Yamamoto, "Estimation of Ionic Conductivity and Viscosity of Ionic Liquids Using a Qspr Model," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n°. 43, p. 15989-15994, 2007.
- [135] S. A. Mirkhani et F. Gharagheizi, "Predictive Quantitative Structure-Property Relationship Model for the Estimation of Ionic Liquid Viscosity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n°. 5, p. 2470-2477, 2012.
- [136] H. Matsuda, H. Yamamoto, K. Kurihara et K. Tochigi, "Computer-Aided Reverse Design for Ionic Liquids by Qspr Using Descriptors of Group Contribution Type for Ionic Conductivities and Viscosities," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 261, n°. 1-2, p. 434-443, 2007.
- [137] S. Martin, H. D. Pratt, III et T. M. Anderson, "Screening for High Conductivity/Low Viscosity Ionic Liquids Using Product Descriptors," *Mol. Inf.*, vol. 36, n°. 7, p. n/a, 2017.
- [138] H. Li, M. Ibrahim, I. Agberemi et M. N. Kobrak, "The Relationship between Ionic Structure and Viscosity in Room-Temperature Ionic Liquids," *J Chem Phys*, vol. 129, n°. 12, p. 124507, 2008.
- [139] M. T. Humbert, Y. Zhang et E. J. Maginn, "Assessing the Reliability of Computing Ion Pair Lifetimes and Self-Diffusivity to Predict Experimental Viscosity Trends of Ionic Liquids," *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 2, n°. 3, p. 293-300, 2017.

- [140] C. Han, G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana et X. Chen, "Data and Qspr Study for Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 300, n^o. 1-2, p. 95-104, 2011.
- [141] S. Das, P. K. Ojha et K. Roy, "Development of a Temperature Dependent 2d-Qspr Model for Viscosity of Diverse Functional Ionic Liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 240, p. 454-467, 2017.
- [142] B.-K. Chen, M.-J. Liang, T.-Y. Wu et H. P. Wang, "A High Correlate and Simplified Qspr for Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 350, p. 37-42, 2013.
- [143] R. Bini, M. Malvaldi, W. R. Pitner et C. Chiappe, "Qspr Correlation for Conductivities and Viscosities of Low-Temperature Melting Ionic Liquids," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 21, n^o. 7-8, p. 622-629, 2008.
- [144] I. Billard, G. Marcou, A. Ouadi et A. Varnek, "In Silico Design of New Ionic Liquids Based on Quantitative Structure-Property Relationship Models of Ionic Liquid Viscosity," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n^o. 1, p. 93-98, 2011.
- [145] R. Alcalde, G. García, M. Atilhan et S. Aparicio, "Systematic Study on the Viscosity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, n^o. 43, p. 10918-10924, 2015.
- [146] M. Barycki, A. Sosnowska, A. Gajewicz, M. Bobrowski, D. Wileńska, P. Skurski *et al.*, "Temperature-Dependent Structure-Property Modeling of Viscosity for Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 427, p. 9-17, 2016, 9.
- [147] A. Mehrkesh et A. T. Karunanithi, "New Quantum Chemistry-Based Descriptors for Better Prediction of Melting Point and Viscosity of Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 427, p. 498-503, 2016.
- [148] X. Kang, Z. Zhao, J. Qian et R. Muhammad Afzal, "Predicting the Viscosity of Ionic Liquids by the Elm Intelligence Algorithm," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n^o. 39, p. 11344-11351, 2017.
- [149] W. Beckner, C. M. Mao et J. Pfaendtner, "Statistical Models Are Able to Predict Ionic Liquid Viscosity across a Wide Range of Chemical Functionalities and Experimental Conditions," *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 3, n^o. 1, p. Ahead of Print, 2018, 253.
- [150] P. Díaz-Rodríguez, J. C. Cancilla, G. Matute et J. S. Torrecilla, "Viscosity Estimation of Binary Mixtures of Ionic Liquids through a Multi-Layer Perceptron Model," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, p. 1350-1353, 2015, 1350.
- [151] C. Nieto-Draghi, G. Fayet, B. Creton, X. Rozanska, P. Rotureau, J.-C. de Hemptinne *et al.*, "A General Guidebook for the Theoretical Prediction of Physicochemical Properties of Chemicals for Regulatory Purposes," *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, vol. 115, n^o. 24, p. 13093-13164, 2015.
- [152] B. S. Harrap et E. Heymann, "Theories of Viscosity Applied to Ionic Liquids," *Chemical Reviews*, vol. 48, n^o. 1, p. 45-67, 1951.
- [153] D. S. Viswanath, *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data ; by Dabir S. Viswanath [and Others]*.

- [154] R. L. Gardas et J. A. P. Coutinho, "A Group Contribution Method for Viscosity Estimation of Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 266, n°. 1-2, p. 195-201, 2008, 195.
- [155] R. L. Gardas et J. A. P. Coutinho, "Group Contribution Methods for the Prediction of Thermophysical and Transport Properties of Ionic Liquids," *AIChE Journal*, vol. 55, n°. 5, p. 1274-1290, 2009.
- [156] J. A. Lazzús et G. Pulgar-Villarroel, "A Group Contribution Method to Estimate the Viscosity of Ionic Liquids at Different Temperatures," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 209, p. 161-168, 2015.
- [157] K. Paduszynski et U. Domanska, "Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 54, n°. 5, p. 1311-1324, 2014.
- [158] F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath et D. Richon, "Development of a Group Contribution Method for Determination of Viscosity of Ionic Liquids at Atmospheric Pressure," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 80, p. 326-333, 2012.
- [159] C. I. Daniel, J. Albo, E. Santos, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo et A. Irabien, "A Group Contribution Method for the Influence of the Temperature in the Viscosity of Magnetic Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 360, p. 29-35, 2013.
- [160] M. Kermanioryani, M. I. A. Mutalib, Y. Dong, K. C. Lethesh, O. B. O. Ben Ghanem, K. A. Kurnia *et al.*, "Physicochemical Properties of New Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing Aromatic Group," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, n°. 6, p. 2020-2026, 2016.
- [161] M. Sattari, A. Kamari, H. Hashemi, A. H. Mohammadi et D. Ramjugernath, "A Group Contribution Model for Prediction of the Viscosity with Temperature Dependency for Fluorine-Containing Ionic Liquids," *J. Fluorine Chem.*, vol. 186, p. 19-27, 2016.
- [162] A. Baghban, M. N. Kardani et S. Habibzadeh, "Prediction Viscosity of Ionic Liquids Using a Hybrid Lssvm and Group Contribution Method," *J. Mol. Liq.*, vol. 236, p. 452-464, 2017.
- [163] Y. Chen, G. M. Kontogeorgis et J. M. Woodley, "Group Contribution Based Estimation Method for Properties of Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n°. 10, p. 4277-4292, 2019.
- [164] J. E. Little et H. T. Kennedy, "A Correlation of the Viscosity of Hydrocarbon Systems with Pressure, Temperature and Composition," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 8, n°. 02, p. 157-162, 1968.
- [165] T. Heckenberger et K. Stephan, "Cubic Equations of State for Transport Properties," *International Journal of Thermophysics*, vol. 12, n°. 2, p. 333-356, 1991.
- [166] X. Q. Guo, L. S. Wang, S. X. Rong et T. M. Guo, "Viscosity Model Based on Equations of State for Hydrocarbon Liquids and Gases," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 139, n°. 1, p. 405-421, 1997.
- [167] A. K. Doolittle, "Studies in Newtonian Flow. Ii. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space," *Journal of Applied Physics*, vol. 22, n°. 12, p. 1471-1475, 1951.
- [168] A. Batchinski, "Investigations on the Internal Friction of Liquids," *Z. physik. Chem*, vol. 84, p. 643, 1913.

- [169] D. B. Macleod, "On a Relation between the Viscosity of a Liquid and Its Coefficient of Expansion," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 19, n°. July, p. 6-16, 1923.
- [170] Y. Rosenfeld, "Relation between the Transport Coefficients and the Internal Entropy of Simple Systems," *Physical Review A*, vol. 15, n°. 6, p. 2545, 1977.
- [171] T. Novak Lawrence, "Fluid Viscosity-Residual Entropy Correlation," dans *International Journal of Chemical Reactor Engineering* vol. 9, éd, 2011.
- [172] P. Phillips, "The Viscosity of Carbon Dioxide," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 87, n°. 592, p. 48-61, 1912.
- [173] G. M. Kontogeorgis et G. K. Folas, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*: Wiley, 2009.
- [174] J. O. Valderrama, L. A. Forero et R. E. Rojas, "Critical Properties and Normal Boiling Temperature of Ionic Liquids. Update and a New Consistency Test," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n°. 22, p. 7838-7844, 2012.
- [175] J. O. Valderrama et P. A. Robles, "Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n°. 4, p. 1338-1344, 2007.
- [176] J. O. Valderrama et R. E. Rojas, "Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n°. 14, p. 6890-6900, 2009.
- [177] A.-M. Bónsa, D. Paschek, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin et R. Ludwig, "The Relation between Vaporization Enthalpies and Viscosities: Eyring's Theory Applied to Selected Ionic Liquids," *ChemPhysChem*, vol. 18, n°. 10, p. 1242-1246, 2017.
- [178] R. Macías-Salinas, "A Viscosity Model for Ionic Liquids Based on the Eyring's Theory and a Cubic Eos," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 262, p. 161-174, 2018.
- [179] H. D. Weymann, "On the Hole Theory of Viscosity, Compressibility, and Expansivity of Liquids," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 181, n°. 2, p. 131-137, 1962.
- [180] S. Atashrouz, M. Zarghampour, S. Abdollahi, G. Pazuki et B. Nasernejad, "Estimation of the Viscosity of Ionic Liquids Containing Binary Mixtures Based on the Eyring's Theory and a Modified Gibbs Energy Model," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, n°. 11, p. 3691-3704, 2014.
- [181] N. Zhao, J. Jacquemin, R. Oozeerally et V. Degirmenci, "New Method for the Estimation of Viscosity of Pure and Mixtures of Ionic Liquids Based on the Unifac-Visco Model," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, n°. 6, p. 2160-2169, 2016.
- [182] J. L. Chevalier, P. Petrino et Y. Gaston-Bonhomme, "Estimation Method for the Kinematic Viscosity of a Liquid-Phase Mixture," *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n°. 6, p. 1303-1309, 1988.
- [183] Y. Gaston-Bonhomme, P. Petrino et J. L. Chevalier, "Unifac—Visco Group Contribution Method for Predicting Kinematic Viscosity: Extension and Temperature Dependence," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n°. 11, p. 1799-1806, 1994.

- [184] T. H. Chung, M. Ajlan, L. L. Lee et K. E. Starling, "Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 27, n°. 4, p. 671-679, 1988.
- [185] A. Allal, M. Moha-ouchane et C. Boned, "A New Free Volume Model for Dynamic Viscosity and Density of Dense Fluids Versus Pressure and Temperature," *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 39, n°. 1, p. 1-30, 2001.
- [186] N. Mac Dowell, F. Llorell, N. Sun, J. P. Hallett, A. George, P. A. Hunt *et al.*, "New Experimental Density Data and Soft-Saft Models of Alkylimidazolium ([Cnc1im]⁺) Chloride (Cl⁻), Methylsulfate ([Meso4]⁻), and Dimethylphosphate ([Me2po4]⁻) Based Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, n°. 23, p. 6206-6221, 2014.
- [187] I. Polishuk et A. Yitzhak, "Modeling Viscosities of Pure Compounds and Their Binary Mixtures Using the Modified Yarranton–Satyro Correlation and Free Volume Theory Coupled with Saft+Cubic Eos," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n°. 2, p. 959-971, 2014.
- [188] I. Polishuk, "Modeling of Viscosities in Extended Pressure Range Using Saft + Cubic Eos and Modified Yarranton–Satyro Correlation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n°. 41, p. 13527-13537, 2012.
- [189] F. Llorell et L. F. Vega, "Assessing Ionic Liquids Experimental Data Using Molecular Modeling: [Cnmim][Bf4] Case Study," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 59, n°. 10, p. 3220-3231, 2014.
- [190] G. Shen, C. Held, J.-P. Mikkola, X. Lu et X. Ji, "Modeling the Viscosity of Ionic Liquids with the Electrolyte Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n°. 52, p. 20258-20268, 2014.
- [191] Y. Sun, G. Shen, C. Held, X. Lu et X. Ji, "Modeling Viscosity of Ionic Liquids with Electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory and Free Volume Theory," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, p. 8784–8801, 2018.
- [192] M. Abolala, K. Peyvandi et F. Varaminian, "Modeling the Viscosity of Pure Imidazolium-Based Ionic Liquids Using Saft-Vr-Mie Eos," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 394, p. 61-70, 2015.
- [193] R. Haghbakhsh, K. Parvaneh et A. Shariati, "Viscosities of Pure Ionic Liquids Using Combinations of Free Volume Theory or Friction Theory with the Cubic, the Cubic Plus Association, and the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equations of State at High Pressures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n°. 8, p. 2247-2258, 2017.
- [194] S. E. Quiñones-Cisneros, C. K. Zéberg-Mikkelsen et E. H. Stenby, "The Friction Theory (F-Theory) for Viscosity Modeling," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 169, n°. 2, p. 249-276, 2000.
- [195] R. Macias-Salinas, "Viscosity Modeling of Ionic Liquids Using the Friction Theory and a Simple Cubic Equation of State," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, n°. 3, p. 1109-1120, 2018.
- [196] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird et M. G. Mayer, *Molecular Theory of Gases and Liquids* vol. 165: Wiley New York, 1964.

- [197] D. Chandler, "Rough Hard Sphere Theory of the Self-Diffusion Constant for Molecular Liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, n^o. 4, p. 1358-1363, 1975.
- [198] M. Assael, J. Dymond, M. Papadaki et P. Patterson, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. I. N-Alkanes," *International Journal of Thermophysics*, vol. 13, n^o. 2, p. 269-281, 1992.
- [199] M. Assael, J. Dymond, M. Papadaki et P. Patterson, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients: Ii. Simple Molecular Fluids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 75, p. 245-255, 1992.
- [200] M. Assael, J. Dymond, M. Papadaki et P. Patterson, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. Iii. N-Alkane Mixtures," *International Journal of Thermophysics*, vol. 13, n^o. 4, p. 659-669, 1992.
- [201] M. Assael, J. Dymond et P. Patterson, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. Iv. A Note on Diffusion," *International Journal of Thermophysics*, vol. 13, n^o. 4, p. 729-733, 1992.
- [202] M. Assael, J. Dymond et P. Patterson, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. V. Aromatic Hydrocarbons," *International Journal of Thermophysics*, vol. 13, n^o. 5, p. 895-905, 1992.
- [203] M. Assael, J. Dymond et S. Polimatidou, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. Vi. N-Alcohols," *International Journal of Thermophysics*, vol. 15, n^o. 2, p. 189-201, 1994.
- [204] F. Ciotta, J. P. M. Trusler et V. Vesovic, "Extended Hard-Sphere Model for the Viscosity of Dense Fluids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 363, p. 239-247, 2014.
- [205] F. M. Gaciño, M. J. P. Comuñas, J. Fernández, S. K. Mylona et M. J. Assael, "Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. Ix. Ionic Liquids," *International Journal of Thermophysics*, vol. 35, n^o. 5, p. 812-829, 2014.
- [206] M. Z. Hossain et A. S. Teja, "Correlation and Prediction of the Transport Properties of Ionic Liquids," *International Journal of Thermophysics*, vol. 37, n^o. 1, p. 9, 2016.
- [207] S. M. Hosseini, M. M. Alavianmehr et J. Moghadasi, "Transport Properties of Pure and Mixture of Ionic Liquids from New Rough Hard-Sphere-Based Model," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 429, p. 266-274, 2016.
- [208] N. F. Carnahan et K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, n^o. 2, p. 635-636, 1969.
- [209] F. Fadaei-Nobandegani, S. M. Hosseini, M. M. Papari et J. Moghadasi, "Volumetric Properties of Mixtures Involving Ionic Liquids from Improved Equation of State," *Thermochimica Acta*, vol. 546, p. 94-101, 2012.
- [210] F. Akbari, M. M. Alavianmehr, R. Behjatmanesh Ardakani et D. Mohammad-Aghaie, "Thermophysical Properties of Ionic Liquids and Their Mixtures from a New Equation of State," *Ionics*, p. Ahead of Print, 2017.
- [211] S. M. Hosseini, "Erratum to "Transport Properties of Pure and Mixture of Ionic Liquids from New Rough Hard-Sphere-Based Model" " *Fluid Phase Equilib.*, vol. 458, p. 300, 2018.

- [212] J. O. Valderrama, L. F. Cardona et R. E. Rojas, "Correlation and Prediction of Ionic Liquid Viscosity Using Valderrama-Patel-Teja Cubic Equation of State and the Geometric Similitude Concept. Part I: Pure Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 497, p. 164-177, 2019.
- [213] J. O. Valderrama, L. F. Cardona et R. E. Rojas, "Correlation of Ionic Liquid Viscosity Using Valderrama-Patel-Teja Cubic Equation of State and the Geometric Similitude Concept. Part II: Binary Mixtures of Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 497, p. 178-194, 2019.
- [214] G. Cardano et T. R. Witmer, *Ars Magna or the Rules of Algebra*: Dover, 1968.
- [215] S. Aparicio, M. Atilhan et F. Karadas, "Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, n°. 20, p. 9580-9595, 2010.
- [216] M. A. R. Martins, C. M. S. S. Neves, K. A. Kurnia, P. J. Carvalho, M. A. A. Rocha, L. M. N. B. F. Santos *et al.*, "Densities, Viscosities and Derived Thermophysical Properties of Water-Saturated Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 407, p. 188-196, 2016.
- [217] W. Kauzmann, "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures," *Chemical Reviews*, vol. 43, n°. 2, p. 219-256, 1948.
- [218] T. Endo, K. Fujii et K. Nishikawa, "Crystal Polymorphism of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate: Phase Diagram, Structure, and Dynamics," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 72, n°. 2, p. 11-20, 2019.
- [219] A. R. R. Teles, H. Correia, G. J. Maximo, L. P. N. Rebelo, M. G. Freire, A. B. Pereira *et al.*, "Solid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Fluorinated Ionic Liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n°. 36, p. 25741-25750, 2016.
- [220] J.-P. Harvey, N. Saadatkhan, G. Dumont-Vandewinkel, S. L. G. Ackermann et G. S. Patience, "Experimental Methods in Chemical Engineering: Differential Scanning Calorimetry—Dsc," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, n°. 12, p. 2518-2525, 2018.
- [221] L. P. Silva, L. Fernandez, J. H. F. Conceição, M. A. R. Martins, A. Sosa, J. Ortega *et al.*, "Design and Characterization of Sugar-Based Deep Eutectic Solvents Using Conductor-Like Screening Model for Real Solvents," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, n°. 8, p. 10724-10734, 2018.
- [222] D. O. Abranches, L. P. Silva, M. A. R. Martins, L. Fernandez, S. P. Pinho et J. A. P. Coutinho, "Can Cholinium Chloride Form Eutectic Solvents with Organic Chloride-Based Salts?," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 493, p. 120-126, 2019.
- [223] "Thermodynamics of Ionic Liquids, Ionic Liquid Mixtures, and the Development of Standardized Systems," dans *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC* vol. 27, éd, 2005, p. 22.
- [224] R. D. Chirico, V. Diky, J. W. Magee, M. Frenkel et K. N. Marsh, "Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Reference Ionic Liquid: 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis [(Trifluoromethyl) Sulfonyl] Amide (Including Mixtures). Part 2. Critical Evaluation

- and Recommended Property Values (Iupac Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 81, n^o. 5, p. 791-828, 2009.
- [225] K. N. Marsh, J. F. Brennecke, R. D. Chirico, M. Frenkel, A. Heintz, J. W. Magee *et al.*, "Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Reference Ionic Liquid: 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis [(Trifluoromethyl) Sulfonyl] Amide (Including Mixtures). Part 1. Experimental Methods and Results (Iupac Technical Report)," *Pure and applied chemistry*, vol. 81, n^o. 5, p. 781-790, 2009.
- [226] J. C. F. Diogo, F. J. P. Caetano, J. M. N. A. Fareleira et W. A. Wakeham, "Viscosity Measurements on Ionic Liquids: A Cautionary Tale," *International Journal of Thermophysics*, vol. 35, n^o. 9-10, p. 1615-35, 2014.
- [227] G. L. Burrell, N. F. Dunlop et F. Separovic, "Non-Newtonian Viscous Shear Thinning in Ionic Liquids," *Soft Matter*, vol. 6, n^o. 9, p. 2080-2086, 2010.
- [228] V. Lubchenko, "Shear Thinning in Deeply Supercooled Melts," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, n^o. 28, p. 11506-11510, 2009.
- [229] M. Moosavi et A. Daneshvar, "Investigation of the Rheological Properties of Two Imidazolium-Based Ionic Liquids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 190, p. 59-67, 2014.
- [230] D. Dupuis, "Mesure De La Viscosité Viscosimètres Et Rhéomètres," *Techniques de l'ingénieur Métrologie relative aux fluides - Vitesses et débits*, vol. base documentaire : TIB402DUO, n^o. ref. article : r2351, 2008.
- [231] C. J. May et K. O. Henderson, "Rheological Measurement Methods and Equipment," dans *Encyclopedia of Tribology*, Q. J. Wang et Y.-W. Chung, Édité. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 2777-2787.
- [232] R. Newell, J. Faure-Vincent, B. Iliev, T. Schubert et D. Aradilla, "A New High Performance Ionic Liquid Mixture Electrolyte for Large Temperature Range Supercapacitor Applications (−70 °C To 80 °C) Operating at 3.5v Cell Voltage," *Electrochimica Acta*, vol. 267, p. 15-19, 2018.
- [233] P. M. Bayley, A. S. Best, D. R. MacFarlane et M. Forsyth, "Transport Properties and Phase Behaviour in Binary and Ternary Ionic Liquid Electrolyte Systems of Interest in Lithium Batteries," *ChemPhysChem*, vol. 12, n^o. 4, p. 823-827, 2011.
- [234] E. A. Crespo, J. M. L. Costa, A. M. Palma, B. Soares, M. C. Martín, J. J. Segovia *et al.*, "Thermodynamic Characterization of Deep Eutectic Solvents at High Pressures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 500, p. 112249, 2019.
- [235] J. Gross et G. Sadowski, "Perturbed-Chain Saft: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, n^o. 4, p. 1244-1260, 2001.
- [236] R. Haghighbakhsh, K. Parvaneh, S. Raeissi et A. Shariati, "A General Viscosity Model for Deep Eutectic Solvents: The Free Volume Theory Coupled with Association Equations of State," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 470, p. 193-202, 2018.
- [237] F. S. Mjalli et J. Naser, "Viscosity Model for Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 10, n^o. 2, p. 273-281, 2015.

- [238] C. Alba-Simionesco, "Salient Properties of Glassforming Liquids Close to the Glass Transition," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics-Astrophysics*, vol. 2, n°. 2, p. 203-216, 2001.
- [239] G. Tarjus, D. Kivelson, S. Mossa et C. Alba-Simionesco, "Disentangling Density and Temperature Effects in the Viscous Slowing Down of Glassforming Liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, n°. 13, p. 6135-6141, 2004.
- [240] N. Kaoru, K. Naoki et T. Noriyuki, "Non-Aqueous Electrolyte Solution and Lithium-Ion Secondary Battery," WO Patent n°. 2018096889A1, 2018.
- [241] C. Siret, P. Biensan et L. Caratero, "Lithium-Ion Battery Containing an Electrolyte Comprising an Ionic Liquid," US Patent n°. 9543617B2, 2017.
- [242] P. Verma, M. Donotek, S. Hahn, T. Schonhardt et E. Buehler, "Hybrid Supercapacitor," US Patent n°. 20170069434, 2017.
- [243] J. F. Denatale et M. W. Kendig, "Microfabricated Liquid Junction Reference Electrode," US Patent n°. 8211283B2, 2012.
- [244] N. F. Atta, A. H. Ibrahim et A. Galal, "Nickel Oxide Nanoparticles/Ionic Liquid Crystal Modified Carbon Composite Electrode for Determination of Neurotransmitters and Paracetamol," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, n°. 1, p. 662-673, 2016.
- [245] M. Mirarabrazi, M. A. R. Martins, S. P. Pinho, J. A. P. Coutinho et C. Robelin, "Solid–Liquid Equilibria for Hexafluorophosphate-Based Ionic Liquid Quaternary Mixtures and Their Corresponding Subsystems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, n°. 42, p. 8954-8969, 2019.
- [246] L. Fernandez, L. P. Silva, M. A. R. Martins, O. Ferreira, J. Ortega, S. P. Pinho *et al.*, "Indirect Assessment of the Fusion Properties of Choline Chloride from Solid-Liquid Equilibria Data," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 448, p. 9-14, 2017.
- [247] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau *et al.*, "Scipy 1.0-Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python," *ArXiv*, vol. abs/1907.10121, 2019.
- [248] M. Hillert, "The Compound Energy Formalism," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, n°. 2, p. 161-176, 2001.
- [249] O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi et H. Hamaguchi, "Heat Capacity and Glass Transition of an Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride," *Chemical Physics Letters*, vol. 423, n°. 4, p. 371-375, 2006.
- [250] M. C. C. Ribeiro, "Correlation between Quasielastic Raman Scattering and Configurational Entropy in an Ionic Liquid," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n°. 18, p. 5008-5015, 2007.
- [251] M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids," *Journal of the American Chemical society*, vol. 77, n°. 14, p. 3701-3707, 1955.
- [252] F. M. Gacino, T. Regueira, L. Lugo, M. J. P. Comunas et J. Fernandez, "Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, n°. 12, p. 4984-4999, 2011.

- [253] G. J. Maximo, R. J. B. N. Santos, P. Brandão, J. M. S. S. Esperança, M. C. Costa, A. J. A. Meirelles *et al.*, "Generating Ionic Liquids from Ionic Solids: An Investigation of the Melting Behavior of Binary Mixtures of Ionic Liquids," *Crystal Growth & Design*, vol. 14, n° 9, p. 4270-4277, 2014.
- [254] J. Golding, N. Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins *et al.*, "N-Methyl-N-Alkylpyrrolidinium Hexafluorophosphate Salts: Novel Molten Salts and Plastic Crystal Phases," *Chemistry of Materials*, vol. 13, n° 2, p. 558-564, 2001.
- [255] U. Domańska *et al.*, "Solubility of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 48, n° 3, p. 451-456, 2003.
- [256] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long *et al.*, "Flammability, Thermal Stability, and Phase Change Characteristics of Several Trialkylimidazolium Salts," *Green Chemistry*, vol. 5, n° 6, p. 724-727, 2003.
- [257] G. J. Kabo, A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich *et al.*, "Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, n° 3, p. 453-461, 2004.
- [258] J. Troncoso, C. A. Cerdeiriña, Y. A. Sanmamed, L. Romaní *et al.*, "Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [Bmim][Pf6] and [Bmim][Ntf2]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, n° 5, p. 1856-1859, 2006.
- [259] H. Jin, B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G. A. Baker, J. F. Wishart *et al.*, "Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Anion with Various Cations," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n° 1, p. 81-92, 2008.
- [260] Z. H. Zhang, T. Cui, J. L. Zhang, H. Xiong, G. P. Li, L. X. Sun *et al.*, "Thermodynamic Investigation of Room Temperature Ionic Liquid," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 101, n° 3, p. 1143-1148, 2010.
- [261] T. Endo, T. Kato, K. Tozaki *et al.*, "Phase Behaviors of Room Temperature Ionic Liquid Linked with Cation Conformational Changes: 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n° 1, p. 407-411, 2010.
- [262] T. Endo *et al.*, "Thermal Phase Behavior of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate: Simultaneous Measurements of the Melting of Two Polymorphic Crystals by Raman Spectroscopy and Calorimetry," *Chemical Physics Letters*, vol. 584, p. 79-82, 2013.
- [263] T. Endo, H. Masu, K. Fujii, T. Morita, H. Seki, S. Sen *et al.*, "Determination of Missing Crystal Structures in the 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Series: Implications on Structure-Property Relationships," *Crystal Growth & Design*, vol. 13, n° 12, p. 5383-5390, 2013.

- [264] F. Nemoto, M. Kofu et O. Yamamuro, "Thermal and Structural Studies of Imidazolium-Based Ionic Liquids with and without Liquid-Crystalline Phases: The Origin of Nanostructure," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, n^o. 15, p. 5028-5034, 2015.
- [265] E. Paulechka, T. Liavitskaya et A. V. Blokhin, "Calorimetric Study of Polymorphism in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 102, p. 211-218, 2016.
- [266] R. A. M. Faria, T. F. M. Vieira, C. I. Melo et E. Bogel-Lukasik, "Solubility Data as a Response for a Challenge for Formulation Chemists: Imidazolium-Based Ionic Liquids and Antitubercular Antibiotic Medicines," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 61, n^o. 9, p. 3116-3126, 2016.
- [267] S. Saouane, S. E. Norman, C. Hardacre et F. P. A. Fabbiani, "Pinning Down the Solid-State Polymorphism of the Ionic Liquid [Bmim][Pf6]," *Chemical Science*, vol. 4, n^o. 3, p. 1270-1280, 2013.
- [268] T. A. Lima, V. H. Paschoal, L. F. O. Faria et M. C. C. Ribeiro, "Unraveling the Stepwise Melting of an Ionic Liquid," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, n^o. 17, p. 4650-4655, 2017.
- [269] K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H.-o. Hamaguchi, Y. Koga *et al.*, "Melting and Freezing Behaviors of Prototype Ionic Liquids, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide and Its Chloride, Studied by Using a Nano-Watt Differential Scanning Calorimeter," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n^o. 18, p. 4894-4900, 2007.
- [270] A. Bhattacharjee, P. J. Carvalho et J. A. P. Coutinho, "The Effect of the Cation Aromaticity Upon the Thermophysical Properties of Piperidinium- and Pyridinium-Based Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 375, p. 80-88, 2014.
- [271] M. Ribeiro, "Low-Frequency Raman Spectra and Fragility of Imidazolium Ionic Liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, n^o. 2, p. 024503-024503-6, 2010.
- [272] R. Tao, E. Gurung, M. M. Cetin, M. F. Mayer, E. L. Quitevis et S. L. Simon, "Fragility of Ionic Liquids Measured by Flash Differential Scanning Calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 654, p. 121-129, 2017.
- [273] J.-M. Andanson, M. J. Beier et A. Baiker, "Binary Ionic Liquids with a Common Cation: Insight into Nanoscopic Mixing by Infrared Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n^o. 23, p. 2959-2964, 2011.
- [274] D. Xiao, J. R. Rajian, L. G. Hines, S. Li, R. A. Bartsch et E. L. Quitevis, "Nanostructural Organization and Anion Effects in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n^o. 42, p. 13316-13325, 2008.
- [275] D. Xiao, J. R. Rajian, S. Li, R. A. Bartsch et E. L. Quitevis, "Additivity in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures: Implications for Nanostructural Organization," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n^o. 33, p. 16174-16178, 2006.

- [276] M. Brüssel, M. Brehm, T. Voigt et B. Kirchner, "Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of a Binary System of Ionic Liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, n°. 30, p. 13617-13620, 2011.
- [277] N. J. Brooks, F. Castiglione, Cara M. Doherty, A. Dolan, A. J. Hill, P. A. Hunt *et al.*, "Linking the Structures, Free Volumes, and Properties of Ionic Liquid Mixtures," *Chemical Science*, vol. 8, n°. 9, p. 6359-6374, 2017, 6359.
- [278] G. Chatel, J. F. B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang et R. D. Rogers, "Mixing Ionic Liquids - "Simple Mixtures" or "Double Salts"?", *Green Chemistry*, vol. 16, n°. 4, p. 2051-2083, 2014.
- [279] J. Leys, M. Wubbenhorst, C. Preethy Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux *et al.*, "Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Imidazolium Ionic Liquids," *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, n°. 6, p. 064509-064509-7, 2008.
- [280] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl et H. J. Gores, "Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, n°. 10, p. 4372-4377, 2010.
- [281] R. A. Carpio, "Density, Electric Conductivity, and Viscosity of Several N-Alkylpyridinium Halides and Their Mixtures with Aluminum Chloride," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, n°. 10, p. 1644, 1979.
- [282] J. C. Nardi, C. L. Hussey et A. K. Lowell, "AlCl₃ /1-Alkyl Pyridinium Chloride Room Temperature Electrolytes," US Patent n°. 4122245A, 1977.
- [283] J.-J. Park et T.-Y. Noh, "Organic Electroluminescence Device," US Patent n°. 20070176148A1, 2006.
- [284] J.-J. Park et J.-H. Kim, "Conductive Wet Coating Composition and Thin-Film Prepared Therefrom," US Patent n°. 20070181856A1, 2006.
- [285] C. L. Wyse, R. Jr. Torres, T. Watanabe et J. V. Vininski, "Fluid Storage and Purification Method and System," US Patent n°. 8083945B2, 2005.
- [286] O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez et M. Smiglak, "Thermal Behaviour of Mixtures of 1-Alkylpyridinium Halides with and without a Common Ion," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 268, p. 781-790, 2018.
- [287] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan et M. Watanabe, "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n°. 13, p. 6103-6110, 2005.
- [288] Z. Hu et C. J. Margulis, "Room-Temperature Ionic Liquids: Slow Dynamics, Viscosity, and the Red Edge Effect," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n°. 11, p. 1097-1105, 2007.
- [289] Y. Wang et G. A. Voth, "Tail Aggregation and Domain Diffusion in Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°. 37, p. 18601-18608, 2006.
- [290] J. N. A. Canongia Lopes et A. A. H. Pádua, "Nanostructural Organization in Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°. 7, p. 3330-3335, 2006.

- [291] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif et E. Di Cola, "Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n^o. 18, p. 4641-4644, 2007.
- [292] B. Aoun, A. Goldbach, M. A. González, S. Kohara, D. L. Price et M.-L. Saboungi, "Nanoscale Heterogeneity in Alkyl-Methylimidazolium Bromide Ionic Liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, n^o. 10, p. 104509, 2011.
- [293] S. Tsuzuki, R. Katoh et M. Mikami, "Analysis of Interactions between 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation and Halide Anions (Cl⁻, Br⁻ and I⁻) by Ab Initio Calculations: Anion Size Effects on Preferential Locations of Anions," *Molecular Physics*, vol. 106, n^o. 12-13, p. 1621-1629, 2008.
- [294] M. Potangale, A. Das, S. Kapoor et S. Tiwari, "Effect of Anion and Alkyl Chain Length on the Structure and Interactions of N-Alkyl Pyridinium Ionic Liquids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 240, p. 694-707, 2017.
- [295] G. Zhu, X. Kang, S. Zhou, X. Tang, M. Sha, Z. Cui *et al.*, "Molecular Insight into the Microstructure and Microscopic Dynamics of Pyridinium Ionic Liquids with Different Alkyl Chains Based on Temperature Response," *RSC Advances*, vol. 7, n^o. 9, p. 4896-4903, 2017.
- [296] Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang et T. Mu, "Water Sorption in Ionic Liquids: Kinetics, Mechanisms and Hydrophilicity," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, n^o. 35, p. 12252-12262, 2012.
- [297] J. A. Smith, G. B. Webber, G. G. Warr et R. Atkin, "Rheology of Protic Ionic Liquids and Their Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, n^o. 44, p. 13930-13935, 2013.
- [298] M. Temkin, "Mixtures of Fused Salts as Ionic Solutions," *Acta Phys. Chem., USSR*, vol. 20, p. 411, 1945.
- [299] P. Fellner, "Comments on Some Models of Molten Salt Mixtures," *Chem. zvesti*, vol. 37, n^o. 5, p. 609-615, 1983.
- [300] E. I. Izgorodina et D. R. MacFarlane, "Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, n^o. 49, p. 14659-14667, 2011.
- [301] P. A. Hunt, C. R. Ashworth et R. P. Matthews, "Hydrogen Bonding in Ionic Liquids," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n^o. 5, p. 1257-1288, 2015.
- [302] K. Dong, S. Zhang, D. Wang et X. Yao, "Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, n^o. 31, p. 9775-9782, 2006.
- [303] M. J. Kamlet et R. W. Taft, "The Solvatochromic Comparison Method. I. The .Beta.-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (Hba) Basicities," *Journal of the American Chemical society*, vol. 98, n^o. 2, p. 377-383, 1976.
- [304] H. Niedermeyer, C. Ashworth, A. Brandt, T. Welton et P. A. Hunt, "A Step Towards the a Priori Design of Ionic Liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, n^o. 27, p. 11566-11578, 2013.

- [305] S. Zhang, X. Qi, X. Ma, L. Lu et Y. Deng, "Hydroxyl Ionic Liquids: The Differentiating Effect of Hydroxyl on Polarity Due to Ionic Hydrogen Bonds between Hydroxyl and Anions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, n°. 11, p. 3912-3920, 2010.
- [306] U. L. Bernard, E. I. Izgorodina et D. R. MacFarlane, "New Insights into the Relationship between Ion-Pair Binding Energy and Thermodynamic and Transport Properties of Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n°. 48, p. 20472-20478, 2010.
- [307] R. P. Matthews, I. J. Villar-Garcia, C. C. Weber, J. Griffith, F. Cameron, J. P. Hallett *et al.*, "A Structural Investigation of Ionic Liquid Mixtures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n°. 12, p. 8608-8624, 2016.
- [308] K. R. Seddon, A. Stark et M. J. Torres, "Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids," dans *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing*, vol. 819, M. A. Abraham et L. Moens, Édité., 2002, p. 34-49.
- [309] Y. Hiraga, K. Koyama, Y. Sato et R. L. Smith, "High Pressure Densities for Mixed Ionic Liquids Having Different Functionalities: 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 108, p. 7-17, 2017.
- [310] S. Fendt, S. Padmanabhan, H. W. Blanch et J. M. Prausnitz, "Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, n°. 1, p. 31-34, 2011.
- [311] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi et F. Sadeghian, "Density and Viscosity of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate with Ethanol, 1-Propanol, or 1-Butanol at Several Temperatures," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 41, n°. 12, p. 1432-1438, 2009.
- [312] J. Safarov, G. Huseynova, M. Bashirov, E. Hassel et I. M. Abdulagatov, "Viscosity of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methanesulfonate over a Wide Range of Temperature and Vogel–Tamman–Fulcher Model," *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 56, n°. 6, p. 703-717, 2018.
- [313] B. L. Schottel, H. T. Chifotides et K. R. Dunbar, "Anion- Π Interactions," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, n°. 1, p. 68-83, 2008.
- [314] E. Masiewicz, A. Grzybowski, A. P. Sokolov et M. Paluch, "Temperature–Volume Entropic Model for Viscosities and Structural Relaxation Times of Glass Formers," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, n°. 18, p. 2643-2648, 2012.
- [315] P. K. Gupta et J. C. Mauro, "Composition Dependence of Glass Transition Temperature and Fragility. I. A Topological Model Incorporating Temperature-Dependent Constraints," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n°. 9, p. 094503, 2009.
- [316] C. Robelin, "Models for the Thermodynamic Properties of Molten Salt Systems: Perspectives for Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 409, p. 482-494, 2016.
- [317] F. Endres, A. Abbott et D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from Ionic Liquids*: John Wiley & Sons, 2017.

- [318] A. Lewandowski et A. Świderska-Mocek, "Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion Batteries—an Overview of Electrochemical Studies," *Journal of Power Sources*, vol. 194, n°. 2, p. 601-609, 2009.
- [319] M. G. Freire, *Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*: Springer, 2016.
- [320] D. Bedrov, J.-P. Piquemal, O. Borodin, A. D. MacKerell, B. Roux et C. Schröder, "Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields," *Chemical Reviews*, vol. 119, n°. 13, p. 7940-7995, 2019.

ANNEXE A MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 1**SUPPORTING INFORMATION****Physical Properties and Solid-Liquid Equilibria for Hexafluorophosphate-based Ionic Liquid Ternary Mixtures and their Corresponding Subsystems****Anya F. Bouarab¹, Mónica A. R. Martins², Olga Stolarska³, Marcin Smiglak⁴,****Jean-Philippe Harvey¹, João A. P. Coutinho², and Christian Robelin^{1,*}**

¹ Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succursale "Downtown", Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada

² CICECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³ Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

⁴ Poznan Science and Technology Park, Adam Mickiewicz University Foundation, Poznań, Poland

* Corresponding author ([e-mail](mailto:christian.robelin@polymtl.ca): christian.robelin@polymtl.ca)

I. Experimental DSC data for the binary and ternary mixtures of ionic liquids, for mole fraction x , transition temperature T and pressure $p = 102.0$ kPa

For all DSC measurements, one cooling run was followed by one heating run, and only the thermal transitions of the heating run are reported. The following notations are used: [C₄mpy][PF₆] (1), [C₄mpip][PF₆] (2), and [C₄mpyrr][PF₆] (3).

Table S1: Experimental DSC data for the binary subsystems

(2) + (1)		(1) + (3)		(2) + (3)	
x_1	$T(K)$	x_3	$T(K)$	x_3	$T(K)$
0.11	318.5	0.10	315.2	0.11	321.9
0.20	290.8	0.20	314.9	0.11	351.5
0.20	318.6	0.30	308.6	0.21	321.1
0.30	291.8	0.70	296.7	0.21	351.2
0.50	293.2	0.70	308.8	0.31	320.8
0.70	291.2	0.80	305.4	0.31	350.9
0.70	315.4	0.80	320.9	0.40	318.0
0.70	311.1	0.90	305.4	0.40	349.9
0.81	314.8	0.90	337.5	0.42	318.4
0.88	313.7			0.42	350.5
				0.63	312.7
				0.63	351.3
				0.71	310.2
				0.71	352.3
				0.80	308.4
				0.80	352.8
				0.90	296.1
				0.90	312.9
				0.90	353.9

Table S2: Experimental DSC data for the (1) + (2) + (3) ternary system

Isoplethal section $x_1 = 0.4$		Isoplethal section $x_3 / (x_3 + x_2) = 0.6$	
x_3	$T(K)$	x_1	$T(K)$
0.06	287.8	0.10	298.6
0.12	289.0	0.10	329.9
0.18	283.6	0.20	312.1
0.24	294.6	0.29	292.1
0.30	257.9	0.50	298.2
0.30	254.5	0.60	296.9
0.36	253.5	0.60	303.9
0.42	258.5	0.69	310.3
0.42	295.1	0.80	304.4
0.48	260.7	0.90	314.4
0.54	259.5		

II. Experimental liquidus temperature data for the binary mixtures of ionic liquids using complementary techniques (visual and capillary methods) for mole fraction x , transition temperature T and pressure $p = 102.0$ kPa

Most of the reported liquidus temperature data were obtained on completely recrystallized samples using an automatic capillary device. The temperatures were taken as the average of triplicate measurements. For a few biphasic mixtures (marked with *), a visual method using a temperature-controlled oil bath was used. The following notations are used: [C₄mpy][PF₆] (1), [C₄mip][PF₆] (2), and [C₄mpyrr][PF₆] (3).

Table S3: Experimental liquidus data for the binary mixtures (visual and capillary methods)

(2) + (1)		(1) + (3)		(2) + (3)	
x_1	$T(K)$	x_3	$T(K)$	x_3	$T(K)$
0	354.7	0	324.8	0.11	352.5
0.11	337.2*	0.10	319.2*	0.21	351.2
0.81	312.7*	0.20	314.2*	0.31	351.6
0.88	317.2*	0.80	319.2*	0.39	350.9
1	324.8	0.90	340.7*	0.42	350.9
		1	359.7	0.63	351.6
				0.71	352.9
				0.80	353.6
				0.90	356.3

III. Experimental density data (in g/cm³) for pure ionic liquids (IL) and their mixtures at temperature T (in K) and at $P = 102.0$ kPa

Table S4: Density of pure ionic liquids

$T(K)$	IL	[C ₄ mpy][PF ₆]	[C ₄ mim][PF ₆]
	ρ (g/cm ³)		
288.15			1.375
293.15			1.371
298.15			1.367
303.15			1.363
308.15			1.358
313.15			1.354

$T(K)$ \ IL	[C ₄ mpy][PF ₆]	[C ₄ mim][PF ₆]
ρ (g/cm ³)		
318.15		1.350
323.15		1.346
328.15	1.316	1.342
333.15	1.313	1.338
338.15	1.309	1.334
343.15	1.305	1.330
348.15	1.301	1.326
353.15	1.297	1.322
358.15	1.293	1.318
363.15	1.289	1.314

Table S5: Density of [C₄mpip][PF₆] (1)-[C₄mpy][PF₆] (2) binary mixtures

$T(K)$ \ x ₂	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ρ (g/cm ³)								
298.15			1.315					
303.15			1.311	1.315				
308.15		1.303	1.307	1.311	1.315			
313.15		1.299	1.303	1.307	1.311			
318.15	1.292	1.296	1.300	1.304	1.308	1.312	1.316	
323.15	1.288	1.292	1.296	1.300	1.304	1.308	1.312	1.317
328.15	1.285	1.288	1.292	1.296	1.300	1.304	1.308	1.313
333.15	1.281	1.285	1.289	1.292	1.296	1.300	1.305	1.308
338.15	1.277	1.281	1.285	1.289	1.293	1.296	1.300	1.305
343.15	1.274	1.278	1.281	1.285	1.289	1.293	1.297	1.301
348.15	1.270	1.274	1.278	1.282	1.285	1.289	1.293	1.297
353.15	1.267	1.270	1.274	1.278	1.281	1.285	1.289	1.293
358.15	1.263	1.267	1.270	1.274	1.277	1.281	1.285	1.289
363.15	1.260	1.263	1.267	1.270	1.274	1.278	1.282	1.286

Table S6: Density of [C₄mpy][PF₆] (1)-[C₄mpyrr][PF₆] (2) binary mixtures

x_2 $T(K)$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
ρ (g/cm ³)								
303.15						1.322		
308.15				1.322	1.320	1.317		
313.15			1.321	1.318	1.316	1.314	1.311	
318.15		1.320	1.317	1.315	1.312	1.310	1.307	
323.15	1.318	1.316	1.313	1.311	1.308	1.306	1.304	
328.15	1.314	1.312	1.309	1.307	1.304	1.302	1.300	1.297
333.15	1.310	1.308	1.306	1.303	1.301	1.299	1.296	1.294
338.15	1.307	1.304	1.302	1.299	1.297	1.295	1.292	1.290
343.15	1.302	1.300	1.298	1.296	1.293	1.291	1.289	1.287
348.15	1.299	1.296	1.294	1.292	1.289	1.287	1.285	1.283
353.15	1.295	1.293	1.290	1.288	1.286	1.284	1.281	1.279
358.15	1.291	1.289	1.287	1.284	1.282	1.280	1.278	1.276
363.15	1.287	1.285	1.283	1.281	1.279	1.276	1.274	1.272

Table S7: Density of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$

x_3 $T(K)$	0.06	0.12	0.18	0.24	0.30	0.36	0.42	0.48	0.54
ρ (g/cm ³)									
298.15	1.316	1.317	1.318	1.319	1.320	1.321			
303.15	1.312	1.313	1.314	1.315	1.316	1.317	1.318	1.319	1.320
308.15	1.308	1.309	1.310	1.311	1.312	1.313	1.314	1.315	1.316
313.15	1.304	1.305	1.306	1.307	1.308	1.309	1.310	1.311	1.312
318.15	1.301	1.302	1.303	1.304	1.304	1.306	1.306	1.308	1.308
323.15	1.297	1.298	1.299	1.300	1.301	1.302	1.303	1.304	1.304
328.15	1.293	1.294	1.295	1.296	1.297	1.298	1.299	1.300	1.301
333.15	1.290	1.291	1.291	1.292	1.293	1.294	1.295	1.296	1.296
338.15	1.286	1.287	1.288	1.289	1.289	1.291	1.291	1.293	1.293
343.15	1.282	1.283	1.284	1.285	1.285	1.287	1.288	1.289	1.289
348.15	1.279	1.280	1.280	1.281	1.282	1.283	1.284	1.285	1.285
353.15	1.275	1.276	1.277	1.278	1.278	1.280	1.280	1.282	1.282
358.15	1.271	1.272	1.273	1.274	1.274	1.276	1.277	1.278	1.278
363.15	1.268	1.269	1.270	1.271	1.271	1.272	1.273	1.274	1.274

Table S8: Density of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$

x_1 $T(K)$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ρ (g/cm ³)								
298.15			1.321					
303.15			1.317					
308.15		1.310	1.313	1.316	1.319			
313.15		1.306	1.309	1.312	1.315	1.319		
318.15	1.300	1.303	1.306	1.309	1.312	1.315	1.318	
323.15	1.296	1.299	1.302	1.305	1.308	1.311	1.314	1.318
328.15	1.292	1.295	1.298	1.301	1.304	1.307	1.310	1.313
333.15	1.289	1.291	1.295	1.297	1.300	1.303	1.306	1.309
338.15	1.285	1.288	1.291	1.294	1.297	1.300	1.303	1.306
343.15	1.281	1.284	1.287	1.290	1.293	1.296	1.299	1.302
348.15	1.278	1.281	1.283	1.287	1.289	1.292	1.295	1.298
353.15	1.274	1.277	1.280	1.282	1.285	1.288	1.291	1.294
358.15	1.271	1.273	1.276	1.279	1.281	1.285	1.287	1.291
363.15	1.267	1.270	1.273	1.275	1.278	1.281	1.284	1.286

IV. Experimental viscosity data (in mPa.s) for pure ionic liquids (IL) and their mixtures at temperature T (in K) and at $P = 102.0$ kPa

Most viscosity data were measured using an automated Stabinger viscometer. These were obtained upon heating and only once, except for the compositions close to the eutectic which were measured thrice. In that case, the results were taken as the average of triplicates.

Some viscosity data (identified with *) were measured with a rotational rheometer at 50 s⁻¹.

Table S9: Viscosity of pure ionic liquids

$T(K)$	IL	[C ₄ mpy][PF ₆]	[C ₄ mim][PF ₆]	[C ₄ mpyrr][PF ₆]	[C ₄ mpip][PF ₆]
η (mPa.s)					
288.15			525		
293.15			374		
298.15			273		
303.15			203		
308.15			154		
313.15			119		
318.15			94		
323.15			75		
328.15		93	61		

$T(K)$ \ IL	[C ₄ mpy][PF ₆]	[C ₄ mim][PF ₆]	[C ₄ mpyrr][PF ₆]	[C ₄ mpip][PF ₆]
η (mPa.s)				
333.15	74	50		
338.15	60	41		
343.15	49	35		
348.15	40	29		
353.15	33	25		
358.15	28	22		201*
363.15	24	19	66*	159*
368.15			56*	
373.15			47*	103*
378.15			40*	
383.15			35*	70*

Table S10: Viscosity of [C₄mpip][PF₆] (1)-[C₄mpyrr][PF₆] (2) binary mixtures

$T(K)$ \ x_2	0.3	0.5	0.7
η (mPa.s)			
353.15	194*	154*	126*
363.15	125*	101*	85*
373.15	84*	68*	58*
383.15	59*	48*	41*

Table S11: Viscosity of [C₄mpy][PF₆] (1)-[C₄mpyrr][PF₆] (2) binary mixtures

$T(K)$ \ x_2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
η (mPa.s)								
303.15						746		
308.15				427	480	535		
313.15			277	313	352	390	448	
318.15		190	208	234	262	290	334	
323.15	130	146	159	178	199	220	253	
328.15	102	113	123	138	153	170	195	221
333.15	80	89	97	108	121	133	153	173
338.15	65	71	78	87	96	106	121	138
343.15	53	58	63	70	78	86	98	110
348.15	43	48	52	57	63	70	79	90
353.15	36	40	43	48	53	58	65	74
358.15	30	33	36	40	44	48	55	61
363.15	26	28	31	34	37	41	46	51

Table S12: Viscosity of [C₄mpip][PF₆] (1)-[C₄mpy][PF₆] (2) binary mixtures

x_2 $T(K)$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
η (mPa.s)								
298.15			3274					
303.15			2113	1526				
308.15		1967	1398	1031	763			
313.15		1328	952	713	537			
318.15	1272	916	666	505	386	304	238	
323.15	890	648	477	367	284	227	179	145
328.15	635	468	350	272	213	172	137	113
333.15	463	346	262	205	163	133	107	89
338.15	344	260	199	158	127	104	85	71
343.15	260	199	154	124	100	83	68	57
348.15	200	155	122	98	80	67	55	47
353.15	157	123	97	79	65	55	46	39
358.15	124	98	79	65	54	45	38	33
363.15	100	80	64	53	45	38	32	28

Table S13: Viscosity of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_1 = 0.4$

x_3 $T(K)$	0.06	0.12	0.18	0.24	0.30	0.36	0.42	0.48	0.54
η (mPa.s)									
298.15	2945	2615	2332	2084	1857	1666			
303.15	1917	1714	1544	1390	1248	1130	964	916	794
308.15	1278	1152	1045	948	859	783	680	648	568
313.15	875	795	727	664	606	556	488	467	413
318.15	615	563	518	476	437	404	358	344	306
323.15	444	408	378	349	323	300	268	258	232
328.15	327	302	281	261	243	227	204	197	178
333.15	246	228	214	199	186	175	158	153	139
338.15	188	176	165	155	145	137	125	121	111
343.15	146	137	129	122	115	109	100	97	89
348.15	116	109	103	97	92	87	81	78	72
353.15	93	88	83	79	75	71	66	64	60
358.15	75	71	68	65	62	59	55	53	50
363.15	62	59	56	54	51	49	46	45	42

Table S14: Viscosity of [C₄mpy][PF₆](1)-[C₄mpip][PF₆](2)-[C₄mpyrr][PF₆](3) ternary mixtures at constant $x_3 / (x_2 + x_3) = 0.6$

x_1 $T(K)$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
η (mPa.s)								
298.15			1686					
303.15			1143					
308.15		964	791	648	534			
313.15		684	561	465	385	325		
318.15	596	495	407	340	284	241	206	
323.15	439	365	302	253	213	182	157	136
328.15	329	274	229	192	163	140	121	106
333.15	250	210	176	149	127	109	95	84
338.15	194	163	138	117	100	87	76	67
343.15	152	129	109	93	80	70	61	54
348.15	121	103	88	75	65	57	50	45
353.15	98	84	72	62	54	47	42	37
358.15	80	69	59	51	45	39	35	31
363.15	66	57	49	43	38	33	30	27

ANNEXE B MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE DE L'ARTICLE 2

SUPPORTING INFORMATION

Viscosity of a ternary reciprocal system consisting of 1-alkylpyridinium halides

Anya F. Bouarab¹, Olga Stolarska², Jean-Philippe Harvey¹, Marcin Smiglak³ and Christian Robelin^{1, *}

¹ Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Department of Chemical Engineering, Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succursale "Downtown", Montréal, Québec, H3C 3A7, Canada

² Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

³ Poznan Science and Technology Park, Adam Mickiewicz University Foundation, Poznań, Poland

* Corresponding author (e-mail: christian.robelin@polymtl.ca)

Experimental viscosity data (in mPa.s) for pure ionic liquids (IL) and their mixtures at temperature T (in K) and pressure $p = 101.325$ kPa

All viscosity data were measured using a rotational rheometer with a fixed shear rate of 50 s^{-1} . These were obtained thrice upon heating. The results were taken as the average of triplicates.

Table S1: Viscosity of pure ionic liquids

IL $T(K)$	[C ₄ py]Br	[C ₄ py]Cl	[C ₂ py]Br	[C ₂ py]Cl
η (mPa.s)				
383.15	60.61			
388.15	49.36			
393.15	40.37			16.63
398.15	33.41		13.98	14.47
403.15	27.96		12.78	12.79
408.15	23.64		11.47	11.37
413.15	20.18	21.82	10.34	10.18
418.15	17.38	19.03	9.37	9.15
423.15	15.09	16.71	8.53	8.28
428.15	13.20	14.77	7.80	7.52
433.15	11.63	13.14	7.16	6.86
438.15	10.32	11.75	6.59	6.29

$T(K) \backslash IL$	[C ₄ py]Br	[C ₄ py]Cl	[C ₂ py]Br	[C ₂ py]Cl
η (mPa.s)				
443.15	9.21	10.56	6.10	5.79
448.15	8.26	9.55	5.66	5.35
453.15	7.45	8.67	5.26	4.96
458.15	7.56	8.83	5.28	
463.15			4.93	

Table S2: Viscosity of [C₂py]Cl (1)-[C₂py]Br (2) binary mixtures

$x_2 \backslash T(K)$	0.115	0.197	0.312	0.387	0.497	0.613	0.697	0.804	0.895
η (mPa.s)									
403.15	12.65	12.66	12.66	12.67	12.66	12.65	12.66	12.66	12.65
408.15	11.22	11.26	11.30	11.33	11.37	11.40	11.51	11.53	11.56
413.15	10.02	10.08	10.15	10.19	10.25	10.31	10.45	10.51	10.55
418.15	9.02	9.08	9.17	9.20	9.28	9.37	9.50	9.57	9.63
423.15	8.17	8.24	8.33	8.37	8.45	8.55	8.64	8.73	8.80
428.15	7.44	7.52	7.61	7.65	7.74	7.84	7.88	7.97	8.05
433.15	6.83	6.90	7.00	7.05	7.14	7.23	7.22	7.31	7.39
438.15	6.32	6.38	6.47	6.53	6.61	6.69	6.66	6.75	6.82
443.15	5.88	5.94	6.02	6.08	6.15	6.22	6.20	6.27	6.34

Table S3: Viscosity of [C₄py]Cl (1)-[C₄py]Br (2) binary mixtures

$x_2 \backslash T(K)$	0.108	0.215	0.311	0.389	0.531	0.611	0.708	0.831	0.916
η (mPa.s)									
398.15							33.85	33.46	33.03
403.15					29.12	28.48	28.13	27.78	27.37
408.15				25.09	24.55	23.94	23.62	23.30	22.93
413.15		21.91	21.54	21.40	20.91	20.32	20.03	19.74	19.41
418.15	19.37	18.88	18.55	18.42	17.98	17.42	17.16	16.90	16.60
423.15	16.89	16.43	16.11	16.03	15.61	15.07	14.84	14.63	14.37
428.15	14.84	14.42	14.13	14.06	13.69	13.18	12.97	12.79	12.56
433.15	13.16	12.76	12.51	12.46	12.13	11.63	11.45	11.30	11.09
438.15	11.77	11.41	11.17	11.15	10.85	10.37	10.22	10.08	9.91
443.15	10.63	10.29	10.08	10.07	9.81	9.35	9.22	9.10	8.95

Table S4: Viscosity of [C₂py]Br (1)-[C₄py]Br (2) binary mixtures

x_2 $T(K)$	0.097	0.189	0.311	0.379	0.480	0.648	0.731	0.803	0.915
η (mPa.s)									
353.15					93.74				
358.15					77.35				
363.15				53.82	64.21	86.23			
368.15				45.60	53.65	70.31	80.39		
373.15				38.83	45.08	57.76	65.32		
378.15			30.27	33.24	38.14	47.81	53.51		
383.15			26.26	28.59	32.43	39.87	44.20		
388.15		19.85	22.87	24.72	27.74	33.49	36.81	40.84	45.32
393.15		17.61	20.01	21.48	23.87	28.34	30.90	34.20	37.38
398.15	14.32	15.64	17.59	18.76	20.66	24.16	26.16	28.91	31.13
403.15	12.86	13.94	15.52	16.46	17.99	20.75	22.32	24.67	26.19
408.15	11.57	12.45	13.76	14.52	15.75	17.95	19.20	21.24	22.25
413.15	10.44	11.17	12.25	12.86	13.88	15.64	16.65	18.47	19.08
418.15	9.44	10.06	10.97	11.46	12.29	13.73	14.56	16.20	16.53
423.15	8.56	9.08	9.85	10.26	10.96	12.15	12.83	14.35	14.47
428.15	7.77	8.23	8.89	9.23	9.83	10.82	11.41	12.83	12.78
433.15	7.08	7.49	8.06	8.35	8.87	9.72	10.23	11.58	11.41
438.15	6.46	6.83	7.34	7.59	8.05	8.80	9.25	10.55	10.30
443.15	5.91	6.25	6.71	6.93	7.36	8.03	8.44	9.70	9.39

Table S5: Viscosity of [C₂py]Cl (1)-[C₄py]Cl (2) binary mixtures

x_2 $T(K)$	0.196	0.205	0.298	0.403	0.496	0.612	0.698	0.802	0.879
η (mPa.s)									
363.15	57.89	58.17							
368.15	47.49	47.65							
373.15	39.25	39.33							
378.15	32.69	32.74							
383.15	27.44	27.42							
388.15	23.20	23.14	25.53	28.80					
393.15	19.76	19.67	21.63	24.35	27.43				
398.15	16.97	16.84	18.45	20.73	23.38	25.31			
403.15	14.67	14.53	15.86	17.79	20.09	21.54			
408.15	12.79	12.63	13.73	15.39	17.42	18.48	20.23	22.82	
413.15	11.23	11.06	11.98	13.41	15.22	15.98	17.47	19.73	
418.15	9.93	9.75	10.54	11.79	13.42	13.94	15.22	17.21	17.66
423.15	8.86	8.67	9.33	10.44	11.92	12.25	13.36	15.14	15.42
428.15	7.96	7.76	8.33	9.32	10.69	10.85	11.83	13.44	13.58

x_2 $T(K)$	0.196	0.205	0.298	0.403	0.496	0.612	0.698	0.802	0.879
η (mPa.s)									
433.15	7.21	7.00	7.50	8.38	9.66	9.69	10.56	12.04	12.06
438.15	6.58	6.37	6.80	7.61	8.81	8.73	9.51	10.88	10.81
443.15	6.06	5.84	6.22	6.96	8.10	7.94	8.64	9.92	9.77

Table S6: Viscosity of [C₂py]Cl (1)-[C₄py]Br (2) ternary reciprocal mixtures

x_2 $T(K)$	0.098	0.190	0.314	0.415	0.508	0.616	0.682	0.803	0.882
η (mPa.s)									
373.15		38.01	43.65	48.83	54.09	61.00			
378.15		32.01	36.45	40.56	44.74	50.16	53.60		
383.15		27.05	30.58	33.84	37.12	41.36	44.03	49.74	53.82
388.15	20.89	23.00	25.81	28.39	30.97	34.29	36.37	40.81	43.96
393.15	17.96	19.68	21.92	23.98	26.02	28.63	30.26	33.71	36.15
398.15	15.59	16.96	18.76	20.44	22.03	24.09	25.37	28.08	29.98
403.15	13.59	14.73	16.19	17.55	18.81	20.46	21.51	23.61	25.11
408.15	11.96	12.90	14.08	15.19	16.21	17.54	18.38	20.06	21.24
413.15	10.58	11.39	12.36	13.27	14.10	15.16	15.87	17.21	18.17
418.15	9.43	10.12	10.93	11.70	12.37	13.25	13.82	14.92	15.69
423.15	8.49	9.08	9.75	10.40	10.96	11.69	12.15	13.06	13.69
428.15	7.68	8.21	8.77	9.32	9.79	10.40	10.79	11.55	12.07
433.15	7.02	7.48	7.96	8.44	8.83	9.35	9.68	10.32	10.76
438.15	6.46	6.88	7.29	7.70	8.04	8.48	8.77	9.31	9.69
443.15	6.00	6.38	6.74	7.11	7.39	7.78	8.03	8.50	8.82

Table S7: Viscosity of [C₂py]Br (1)-[C₄py]Cl (2) ternary reciprocal mixtures

x_2 $T(K)$	0.106	0.203	0.306	0.360	0.396	0.516	0.592	0.687	0.807	0.896
η (mPa.s)										
363.15										
368.15			39.72	43.61	46.02	56.28				
373.15			34.51	37.59	39.54	47.69				
378.15		25.95	30.08	32.57	34.15	40.66				
383.15		22.95	26.32	28.30	29.59	34.81	38.46			
388.15		20.36	23.11	24.68	25.75	29.95	32.88			
393.15	16.16	18.11	20.37	21.62	22.50	25.90	28.25	31.48	35.96	
398.15	14.53	16.16	18.01	19.01	19.74	22.51	24.40	26.98	30.51	
403.15	13.09	14.46	15.99	16.77	17.39	19.67	21.20	23.28	26.07	28.45
408.15	11.82	12.97	14.24	14.86	15.38	17.27	18.52	20.21	22.44	24.37
413.15	10.69	11.67	12.73	13.22	13.66	15.24	16.27	17.66	19.46	21.01

x_2 $T(K)$	0.106	0.203	0.306	0.360	0.396	0.516	0.592	0.687	0.807	0.896
η (mPa.s)										
418.15	9.70	10.53	11.42	11.81	12.20	13.52	14.37	15.51	16.98	18.27
423.15	8.80	9.52	10.27	10.59	10.92	12.04	12.77	13.73	14.92	16.01
428.15	8.01	8.64	9.28	9.53	9.82	10.79	11.41	12.22	13.22	14.14
433.15	7.31	7.85	8.41	8.61	8.86	9.72	10.25	10.96	11.80	12.59
438.15	6.68	7.17	7.65	7.81	8.04	8.80	9.26	9.89	10.60	11.29
443.15	6.11	6.56	6.98	7.11	7.32	8.01	8.42	8.97	9.60	10.22