



UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire Synthèse, Formulation et Détection – CEA Le Ripault

THÈSE présentée par :

Rémi BOUTELOUP

soutenue le : 17 octobre 2018

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université de Tours

Discipline/ Spécialité : Sciences de l'ingénieur

Estimation de propriétés d'intérêt

pour les électrolytes liquides

THESE dirigée par : M. MATHIEU Didier	Docteur HDR, CEA Le Ripault
RAPPORTEURS : M. DALMAZZONE Didier M. MARCOU Gilles	Professeur, ENSTA Maître de conférences HDR, Université de Strasbourg

JURY :

M. DALMAZZONE Didier	Professeur, ENSTA
M. GOLEBIOWSKI Jérôme	Professeur, Université de Nice
M. JACQUEMIN Johan	Maître de conférences HDR, Université de Tours
M. MARCOU Gilles	Maître de conférences HDR, Université de Strasbourg
M. MATHIEU Didier	Docteur HDR, CEA Le Ripault
M. TRAN-VAN François	Professeur, Université de Tours
5	

MEMBRES INVITES : Mme CHANDESRIS Marion Mme MARCEL Corinne Mme MONTIGNY Bénédicte

Docteur, CEA Grenoble Docteur, CEA Le Ripault Maître de conférences, Université de Tours

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Didier pour son encadrement et ses conseils tout au long de ces trois années. Sa passion pour la science, sa curiosité insatiable et son ardeur dans son travail n'ont d'égal que sa gentillesse et son sens de l'humour.

Je remercie le CEA Le Ripault de m'avoir accueilli ainsi que le CEA – LITEN de Grenoble et la région Centre – Val de Loire pour le financement de ce travail.

Je tiens à remercier Franck Pereira et Pierrick Buvat, chefs successifs du laboratoire qui m'a accueilli durant ces trois années, ainsi que Lionel Hairault, Denis Autissier, Christelle Barthet et Philippe Simonetti pour leur soutien. Merci aussi à Matthieu Le Digabel et Agnès Biller du CEA Le Ripault pour m'avoir fourni certaines des données expérimentales qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude au personnel du laboratoire pour ces trois agréables années à leurs côtés, et notamment à Benoît pour avoir répondu à ma demande insensée de créer un exécutable sur le réseau et Samira pour avoir géré mes demandes de missions à la dernière minute. Je remercie également Thibaud et Guillaume pour leur expertise dans le domaine de la chimie organique ainsi que Teddy pour cette même expertise mais aussi pour celle de l'animation japonaise. Je remercie également Stéphanie de m'avoir coaché lors de la rédaction de ce mémoire, entre deux discussions au sujet d'une certaine série. Un grand merci à Alice et Cinta pour leur bonne humeur et qui se sont relayées pour m'apporter de précieux conseils.

Pour finir, je remercie chaleureusement mes parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements.

Table des matières

Liste des symboles	7
Introduction	9
Chapitre 1 : Etat de l'art de la conductivité	11
1.1 Influence de la composition de l'électrolyte sur la conductivité	11
1.1.1 Dissociation des ions	11
1.1.2 Mobilité ionique	12
1.1.3 Intérêt des mélanges de solvants	14
1.2 Modélisation de la conductivité en fonction de la concentration	16
1.2.1 Approche physique	16
1.2.2 Approche empirique de Casteel-Amis	17
Chapitre 2 : Conductivité d'un électrolyte à base d'un mélange de solvants	21
2.1 Analyse des paramètres de Casteel-Amis	21
2.1.1 Paramètre m _{max}	22
2.1.2 Paramètre omax	24
2.1.3 Incertitude sur m _{max} , a et b	27
2.1.4 Paramètres a et b	30
2.2 Prédiction de la conductivité	32
2.2.1 Méthode (synthèse de l'analyse)	32
2.2.2 Application pour des conductivités à 1 M de LiPF ₆	34
Chapitre 3 : Etat de l'art de la constante diélectrique d'un solvant pur	37
3.1 Polarisation du milieu	37
3.1.1 Polarisation électronique	37
3.1.2 Polarisation d'orientation	39
3.2 Modélisation de la constante diélectrique	39
3.2.1 Approche empirique	39
3.2.2 Approche physique	41
3.2.3 Approche semi-empirique	42
Chapitre 4 : Constante diélectrique d'un solvant pur	47
4.1 Calcul du volume molaire et de la réfractivité molaire	48
4.1.1 Méthode : les fragments géométriques	48
4.1.2 Prédiction de la densité	52
4.1.3 Prédiction de l'indice de réfraction	54
4.2 Analyse du gμ² expérimental	56
4.2.1 Hydrocarbures	56
4.2.2 Composés avec un groupe caractéristique	58
4.2.3 Influence de la température	61

4.3 Prédiction de la constante diélectrique	62
4.3.1 Définition d'un fragment polaire	62
4.3.2 Composés avec un seul fragment polaire	64
4.3.3 Composés avec plusieurs fragments polaires	77
4.4 Synthèse	
Conclusion	
Table des figures	
Table des tableaux	
Table des équations	
Bibliographie	93

Liste des symboles

 σ : Conductivité ionique de l'électrolyte (mS. cm⁻¹)

- c : Concentration molaire ou molarité du sel dans le solvant (mol. L^{-1})
- Λ : Conductivité molaire ionique de l'électrolyte (μ S. cm². mol⁻¹) défini par $\Lambda = \sigma/c$
- m : Concentration molaire massique ou molalité du sel dans le solvant (mol. kg^{-1})
- σ_{max} : Conductivité ionique maximale de l'électrolyte (mS. cm⁻¹)
- c_{max} : Concentration molaire à laquelle $\sigma = \sigma_{max}$ (mol. L⁻¹)
- m_{max} : Concentration molaire massique à laquelle $\sigma = \sigma_{max}$ (mol. kg⁻¹)
- x_{max} : Fraction molaire du sel dans l'électrolyte à laquelle $\sigma=\sigma_{max}$
- a et b : Paramètres empiriques de l'équation de Casteel-Amis
- D : Paramètre empirique (L^2 . mol⁻²) défini par D = $1/c_{max}^2$
- D_m : Paramètre empirique (kg². mol⁻²) défini par $D_m = 1/m_{max}^2$
- D_x : Paramètre empirique défini par $D_x = 1/x_{max}^2$
- W: Produit de Walden (m⁻¹.s².A².mol⁻¹)
- M_0 : Masse molaire du solvant (g. mol⁻¹)
- η_0 : Viscosité du solvant (mPa.s)
- η : Viscosité de l'électrolyte (mPa. s)
- n_D : Indice de réfraction de la raie D d'une lampe à sodium (589 nm) du solvant
- $V_{\rm m}$: Volume molaire du solvant (cm³.mol⁻¹)
- ϵ : Permittivité du solvant (F. m⁻¹)
- ϵ_r : Constante diélectrique (ou permittivité relative) du solvant
- ϵ_{∞} : Constante diélectrique du solvant pour une fréquence infinie
- ϵ_0 : Permittivité du vide définie par $\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c_0^{-2}) \approx 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- μ_0 : Perméabilité du vide (4 π . 10⁻⁷ H. m⁻¹)
- c_0 : Vitesse de la lumière dans le vide ou célérité (299 792 458 m. s⁻¹)
- μ : Moment dipolaire du solvant (D)
- g : Facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich

- R_m : Réfractivité molaire (cm³. mol⁻¹ en unité CGS ou C². m². J⁻¹ . mol⁻¹ en unité SI)
- α : Polarisabilité (Å 3 en unité CGS ou $C^2.\,m^2.\,J^{-1}$ en unité SI)
- T : Température (K)
- $\rm N_A$: Nombre d'Avogadro (6,02. $\rm 10^{23}\ mol^{-1})$
- k_B : Constante de Boltzmann (1,380658. 10^{-23} J. $K^{-1}\mbox{)}$

Introduction

Les évolutions des technologies nécessitent de développer des batteries de plus en plus performantes tout en restant sûres en toutes conditions. Ces batteries sont constituées de deux électrodes de potentiels standards différents, séparées par un électrolyte. Au cours de la charge et de la décharge, des ions (par exemple, Li⁺ dans le cas d'une batterie Li-ion) migrent d'une électrode à l'autre via l'électrolyte.

Un électrolyte est donc un conducteur ionique, mais un isolant électronique. Dans le cas d'un électrolyte liquide organique, la conductivité ionique est assurée par le déplacement d'ions issus de la dissolution d'un sel. Dans le cas d'une batterie Li-ion, l'électrolyte est donc constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant, que ce dernier soit pur ou bien un mélange de plusieurs solvants. Il peut aussi s'agir de liquides ioniques, autrement dit des sels fondus qui ne nécessitent donc pas de solvant, mais non étudiés ici. Les électrolytes doivent garantir un bon transport des ions, quantifié par la conductivité ionique, mais aussi garantir une bonne stabilité chimique et électrochimique.

En effet, le potentiel des électrodes peut venir réduire ou oxyder les molécules de solvants. Pour éviter ce problème, la stabilité électrochimique du solvant est réalisée par la formation d'une SEI (« Solid Electrolyte Interface »), qui peut être obtenue avec le carbonate d'éthylène. Plus le potentiel des électrodes sera élevé sans oxyder/réduire le solvant, plus la tension de fonctionnement de la batterie pourra être élevée. Cette augmentation de la stabilité du solvant est au cœur des recherches actuelles, via l'augmentation de leur fenêtre électrochimique.

Hormis la formation d'une SEI, d'autres critères doivent être remplis par un électrolyte liquide, dont le premier d'entre eux est de rester liquide sur l'ensemble de la plage de température de fonctionnement de la batterie. Il doit aussi résister aux agressions extérieures, telles que des surtensions, des emballements thermiques ou une agression mécanique comme un choc, afin de garantir une sécurité de fonctionnement. La conception d'un point de vue technique d'un électrolyte est donc un compromis entre tous ces critères.

Afin de répondre à ces différents critères, les solvants actuels sont le plus souvent des mélanges de carbonates et ont par ailleurs peu évolué au cours des années, contrairement aux électrodes, pour plusieurs raisons. Les carbonates offrent en effet une bonne stabilité électrochimique, difficile à obtenir avec d'autres solvants à moins d'introduire des additifs. Pour le sel, les possibilités de variations sont plus restreintes du fait du nombre limité d'anions compatibles avec le lithium. L'un des plus courants dans la littérature est LiPF₆.

Tout comme d'autres organismes ou entreprises [1], le CEA Le Ripault s'implique dans la recherche sur les électrolytes, avec la conception de nouveaux solvants performants et sécuritaires. Parmi toutes les propriétés essentielles d'un électrolyte, la plus importante est sa conductivité, qui détermine à quel point les ions sont mobiles et disponibles pour l'ensemble des réactions chimiques, et qui influe sur la puissance de la batterie [2].

En dépit du fait que la conductivité constitue un critère essentiel pour caractériser les performances d'un électrolyte, il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle permettant d'évaluer cette propriété à partir de la seule connaissance de sa composition chimique. Par conséquent, la recherche de nouvelles compositions aux performances accrues repose avant tout sur une démarche empirique mettant en jeu de très nombreuses mesures expérimentales. En vue de rendre cette recherche plus efficace, des modèles sont actuellement développés.

Ils reposent sur un criblage systématique de l'espace chimique en vue d'identifier des molécules susceptibles d'entrer dans la composition d'un électrolyte, d'après une estimation de leurs propriétés les plus susceptibles d'affecter la conductivité, à savoir leur viscosité et leur constante diélectrique (statique : pour une fréquence nulle d'un champ électrique). Le but final est d'aider les chimistes à écarter les compositions inadéquates au préalable et de leur permettre de ne synthétiser et caractériser que les molécules les plus intéressantes.

Cependant, la conductivité étant une propriété complexe, connaître la viscosité et la constante diélectrique de chaque constituant d'un électrolyte ne donne qu'une idée grossière de la conductivité optimale pouvant être atteinte en faisant varier la composition du solvant ainsi que la concentration en sel. En fait, même la mesure expérimentale de la conductivité pour une concentration standard en sel de 1 M ne constitue qu'un indicateur très approximatif de la conductivité optimale pouvant être obtenue pour d'autres concentrations. Idéalement, pour chaque mélange de solvants envisagé, il serait souhaitable de pouvoir évaluer la conductivité des électrolytes obtenus en faisant varier les proportions de ces solvants ainsi que la concentration en sel, afin d'identifier approximativement la composition la plus performante.

La première partie de ce mémoire décrit un modèle spécialement développé dans ce but. Plus précisément, la relation présentée permet d'estimer, à une température donnée, les courbes de conductivité des électrolytes à base du sel LiPF₆ en fonction de leur composition, et ce à partir de seulement quatre paramètres intrinsèques à chaque solvant du mélange : sa viscosité, sa constante diélectrique, ainsi que deux grandeurs : la valeur maximale de la conductivité d'une solution de LiPF₆ dans ce solvant pur, et la valeur de la concentration en LiPF₆ correspondante. Le premier chapitre de cette partie décrit les méthodes employées dans la littérature pour prédire la conductivité, tandis que le second présente la méthode développée dans cette étude ainsi que les résultats obtenus.

Outre les deux paramètres propres à chaque composé et reflétant sa conductivité après ajout de LiPF₆, et dont la modélisation nécessitera la compilation de données plus nombreuses, notre approche repose sur la connaissance de la constante diélectrique et de la viscosité de chaque solvant pur. Ces deux propriétés ne sont disponibles expérimentalement que pour quelques centaines de composés, et ne sont donc généralement pas connues lors de la conception de nouveaux solvants. Si des modèles a priori satisfaisants sont disponibles pour calculer la viscosité [3], [4], dont l'un a été développé en 2014 au sein du laboratoire, ce n'est pas le cas pour la constante diélectrique. Par conséquent, la seconde partie de cette étude présente un modèle destiné à prédire la constante diélectrique d'un solvant pur à partir de sa composition chimique. Le premier chapitre de cette partie décrit les méthodes de la littérature pour prédire la constante diélectrique d'un solvant pur tandis que le second présente la méthode développée dans cette étude et les résultats obtenus.

Chapitre 1 : Etat de l'art de la conductivité

1.1 Influence de la composition de l'électrolyte sur la conductivité

La conductivité ionique, notée σ , caractérise l'aptitude à conduire le courant d'un milieu composé d'ions. Cette propriété dépend de la mobilité des charges dans ce milieu ainsi que du nombre de transporteurs de charges disponibles. Dans le cas d'un électrolyte liquide, les charges sont les cations et les anions, constitutifs du sel de lithium dissous par le solvant. Plus les ions sont nombreux et mobiles, plus la conductivité est élevée. Cependant cations et anions doivent être dissociés pour pouvoir conduire le courant.

1.1.1 Dissociation des ions

La force de Coulomb induit une attirance entre deux charges opposées, ici le cation et l'anion. Une fois associés, ces derniers forment une paire ionique neutre, inapte à conduire le courant. Le solvant a donc pour rôle de dissoudre le sel, le cristal ionique que constitue le sel de lithium, mais aussi de garantir que ces ions restent bien dissociés. La dissolution du sel est réalisée par les molécules de solvants qui vont venir interagir avec le lithium et compenser en partie la stabilité énergétique du cristal [5]. Le solvant permet ainsi de dissocier et de solvater les ions en formant un écran entre les deux charges comme illustré ci-dessous dans le cas d'un sel de lithium LiPF₆ dans du carbonate de propylène (PC) :



Figure 1 : Cage de solvatation du lithium constituée de quatre molécules de carbonate de propylène (PC), permettant ainsi la dissociation du sel LiPF₆ (échelle non respectée)

Cet écran formé par le solvant aboutit à une cage de solvatation, constituée du cation et des molécules de solvant liées à celui-ci. En présence d'un champ électrique, le cation ne se déplace pas seul mais avec sa cage de solvatation. Le taux de dissociation des ions permet de quantifier la part des ions libres à l'état d'équilibre, les ions s'associant et se dissociant en permanence [6]. Cette capacité du solvant à dissocier les ions peut être caractérisée au niveau macroscopique par sa constante diélectrique ε_r . Plus la constante diélectrique est grande, plus la force de Coulomb est faible et moins les ions ont de chances de s'associer [5], [7]. Par exemple, le carbonate de propylène a une constante diélectrique d'environ 65 (à 25°), celle de l'eau est de 80 (à 25°C) et celle du propane (solvant non polaire) d'environ 2 (à 25°C).

D'autres paramètres peuvent aussi servir à quantifier la solvatation des ions, en plus de la constante diélectrique, comme le nombre de donneur DN (« Donnor Number »), qui mesure l'habilité à solvater les cations [8]–[12]. Ce nombre correspond à l'enthalpie de réaction entre l'acide de Lewis SbCl₅ et le composé chimique considéré en solution dans du 1,2-dichloroéthane [13]. Cependant ces paramètres sont difficilement accessibles (une centaine de valeurs expérimentales) par rapport à la constante diélectrique, plus facilement mesurable (jusqu'à 1500 valeurs expérimentales).

Si le PC permet de garantir une très bonne dissociation des ions, la conductivité ionique est faible du fait d'une faible mobilité des ions dans ce solvant.

1.1.2 Mobilité ionique

La mobilité ionique représente la mobilité de la cage de solvatation au sein du solvant, sous l'effet d'un champ électrique. Lors de ce déplacement le cation et sa cage vont interagir avec les autres molécules de solvant mais aussi avec d'autres ions. Cette mobilité est inversement proportionnelle à la taille du rayon de la cage de l'ion considéré et à la viscosité de l'électrolyte n [5].

Le rayon de la cage de solvatation dépend des ions et des molécules de solvants, selon leur taille mais aussi selon la coordinence de la cage de solvatation (le nombre de molécules de solvant liées à l'ion). Plus son rayon est important, plus les « frictions » avec son milieu sont importantes (quantifiée par sa viscosité), et plus la mobilité est faible. Pour la viscosité η de l'électrolyte, celle-ci augmente avec la concentration en sel, à partir de la valeur de la viscosité du solvant η_0 . Cette augmentation de la viscosité est la cause de l'apparition d'un maximum, comme l'illustre la figure suivante de la conductivité σ d'un électrolyte à base de carbonate de propylène en fonction de la molalité m de LiPF₆ (quantité de matière du soluté divisée par la masse du solvant) :



Figure 2 : Conductivité ionique à 25 °C du LiPF₆ dans du PC en fonction de la molalité [14]

Avant le maximum, noté σ_{max} pour une molalité en sel m_{max} , la conductivité augmente avec l'augmentation de la concentration en ions libres, qui augmente avec la molalité, à taux de dissociation égal. Cependant, l'augmentation du nombre d'ions augmente la viscosité de l'électrolyte et diminue donc la mobilité ionique. Après le maximum, la viscosité de l'électrolyte est devenue tellement importante que l'augmentation de la concentration en ions ne suffit plus à compenser cette perte de mobilité croissante, entrainant une diminution de la conductivité. Cet effet de la viscosité de l'électrolyte sur la conductivité est représenté par la règle de Walden, dans le cas idéal où la dissociation du sel est totale [5], [15] :

$$\frac{\sigma(c)}{c} \times \eta(c) = \Lambda(c) \times \eta(c) = W$$

Équation 1 : Règle de Walden

Avec $\Lambda(c)$ la conductivité molaire à la concentration c (mol.L⁻¹), $\eta(c)$ la viscosité de l'électrolyte à la concentration c et W le produit de Walden, représenté sur la figure suivante en fonction de la concentration c.



Figure 3 : Produit de Walden à 25 °C pour du LiPF₆ dans du PC en fonction de la concentration molaire [14]

Ce produit de Walden dépend de la nature du solvant et du sel, et reste donc valable pour toute concentration, à une température donnée [16] (selon la dissociation des ions [17]), et est inversement proportionnel au rayon de la cage de solvatation [16], [18], ce rayon étant supposé invariant avec la concentration [19].

Dans ces cas à très hautes concentrations, d'autres espèces chargées peuvent apparaitre, comme des triples ions ou des agrégats d'ions [6]. Dans le cas des triples ions, il s'agit d'une paire ionique avec un cation ou un anion, qui est donc une espèce chargée et participe à la conductivité mais du fait de son volume ou ses interactions avec le solvant, ces espèces sont différentes des simples ions.

1.1.3 Intérêt des mélanges de solvants

Le tableau suivant résume l'ensemble des propriétés physiques des solvants classiques pour batterie Li-ion, ainsi que la conductivité maximale σ_{max} de LiPF₆ dans chacun de ces solvants.

Nom	Structure	٤r	η ₀ (mPa.s)	σ _{max} (mS.cm ⁻¹)
PC	H ₅ C C C C C C C C C C C C C C	64,92	2,52	6,21
GBL		41,86	1,72	11,24
DMC	H ₃ C CH ₃	3,11	0,59	10,24
EMC	H ₃ C O CH ₃	2,96	0,65	6,18
DEC	H ₃ C O CH ₃	2,81	0,75	3,98

Tableau 1 : Solvants purs classiques pour batterie Li-ion avec leurs valeurs de constante diélectrique ε_r et de viscosité η_0 , ainsi que σ_{max} , leur conductivité maximale avec LiPF₆, à 25 °C [14], [20], [21]

Le PC est l'un des solvants permettant la formation d'une SEI au niveau des électrodes et a aussi l'avantage d'avoir une haute valeur de constante diélectrique ce qui permet de garantir une bonne dissociation des ions [5]. Cependant la mobilité des ions est faible, la viscosité du PC étant élevée. A contrario, les carbonates linéaires (DMC, EMC et DEC) ont une faible viscosité ce qui permet de garantir une bonne mobilité. Le DMC a notamment un σ_{max} supérieur à celui de PC malgré sa faible constante diélectrique et donc sa plus faible dissociation des ions.

En revanche, utilisé à l'état pur, le DMC ne permet pas la formation d'une SEI [5]. Ainsi, les carbonates linéaires trouvent leur intérêt pour les batteries Li-ion lorsqu'ils sont mélangés avec des carbonates cycliques comme le PC, ce qui permet de garantir la formation d'une SEI avec une bonne conductivité. De plus, la conductivité d'un mélange d'un carbonate cyclique avec un carbonate linéaire peut être supérieure à la conductivité de chacun des deux solvants purs comme illustré par la figure suivante.



Figure 4 : Conductivité maximale de LiPF₆ à température ambiante en fonction de la composition du mélange PC+DEC [22]

En effet, les carbonates cycliques comme le PC ont une haute valeur de constante diélectrique mais une trop forte viscosité. A l'inverse, les carbonates linéaires ont une faible viscosité mais une constante diélectrique insuffisante. Dans le cas de 100% DEC (0% PC) où les ions ont une bonne mobilité mais sont mal dissociés, l'ajout progressif de PC permet d'augmenter la constante diélectrique et donc de mieux dissocier les ions. En parallèle, la viscosité du mélange augmente avec l'accroissement de la proportion de PC, diminuant la mobilité. Ainsi il arrive un moment où la mobilité devient trop faible, entrainant une diminution de conductivité.

A noter aussi qu'il ne s'agit pas d'un simple effet additif entre ces deux propriétés du solvant, puisque ce sont les molécules avec une haute constante diélectrique qui formeront la cage de solvatation [5], comme l'illustre la figure suivante :



Figure 5 : Cage de solvatation du lithium constituée de quatre molécules de PC, entourée de molécules de DMC (échelle non respectée)

Dans le cas du mélange PC+DEC, les molécules de PC viendront constituer principalement la cage de solvatation [2], avec une bonne dissociation des ions. Cette cage se déplacera alors dans un milieu composé principalement de DEC, un milieu peu visqueux avec donc une bonne mobilité et donc une bonne conductivité. Ces cages de solvatation peuvent aussi être constituées de DEC, bien que les interactions mises en jeu ne les rendent pas préférentielles [2].

Le maximum de la conductivité correspond donc au meilleur compromis entre bonne mobilité (faible viscosité) et bonne dissociation (haute constante diélectrique) et il existe ainsi une composition optimale du mélange de solvants qui correspond au σ_{max} le plus élevé. Dans le cas de ce mélange PC+DEC de la Figure 4, la composition optimale est d'environ 63%_{molaire} de PC, ce qui donne un σ_{max} optimal 8,2 mS.cm⁻¹ à température ambiante. Cependant cette composition optimale change avec la température. En effet, la constante diélectrique et la viscosité sont des propriétés dépendantes de la température. Ces deux propriétés ont cependant des comportements différents vis-à-vis de celle-ci.

Pour la viscosité, plus la température augmente, plus la viscosité diminue et meilleure est la conductivité. Pour la constante diélectrique, augmenter la température revient à diminuer la constante diélectrique (il existe des exceptions comme certains acides par exemple), ce qui agit sur la dissociation des ions (la température seule peut aussi déstabiliser les paires ioniques et donc modifier la dissociation). Ainsi la composition optimale d'un mélange de solvant va varier selon la température.

Il existe ainsi des solvants comme l'acétonitrile, qui est déjà un bon compromis entre ces deux propriétés ($\epsilon_r = 36$ et $\eta = 0,34$ mPa.s à 25 °C [14]) et l'ajout d'un autre solvant n'améliore pas nécessairement la conductivité (la composition optimale se situe alors à 100% d'acétonitrile). L'acétonitrile est d'ailleurs essentiellement utilisé dans les électrolytes pour supercondensateurs, sa stabilité électrochimique n'étant pas suffisante pour les batteries [5].

Déterminer la composition optimale est en général l'objectif des chimistes impliqués dans le développement d'électrolytes, ce qui nécessite un grand nombre de mesures. En effet, la conductivité dépend de trois paramètres expérimentaux : la composition du mélange de solvants (qui joue sur ε_r et η_0), la molalité du sel et la température. A noter aussi que le mélange de solvants peut évidemment être composé de plus de deux solvants.

1.2 Modélisation de la conductivité en fonction de la concentration

Si des modèles existent pour prédire la conductivité à 1 M [1], ces derniers ne permettent pas de déterminer la conductivité à d'autres concentrations. Afin de prédire la conductivité ionique en fonction de la concentration, plusieurs théories et équations ont été développées, de sorte à pouvoir calculer la conductivité d'un électrolyte à différentes concentrations en sel.

1.2.1 Approche physique

Les premières équations pour représenter la conductivité en fonction de la concentration en sel datent de la première moitié du 20^{ème} siècle, et ont été améliorées au fur et à mesure, de sorte à prendre en compte davantage de considérations physiques. La théorie de Debye-Hückel-Onsager (1926) [6], [8] fut l'une des premières à représenter la variation de conductivité molaire, pour des solutions diluées (avec une dissociation totale du sel) :

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - S\sqrt{c} \text{ où } S = A \times \Lambda_{\infty} + B \text{ avec } A = \frac{82,04.10^4 \times z^3}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \text{ et } B = \frac{8,249 \times z^2}{\eta_0(\epsilon_r T)^{1/2}}$$

Équation 2 : Debye-Hückel-Onsager

Où Λ est la conductivité molaire, Λ_{∞} est la conductivité molaire à dilution infinie, T la température et z le nombre de charges des ions (charges symétriques : le cation et l'anion ont le même nombre de charges). Les paramètres A et B peuvent quant à eux être calculés à partir des propriétés du solvant : sa viscosité η_0 et sa constante diélectrique ϵ_r . Dans le cas de l'eau, cette théorie est validée jusqu'à 0,003 M. Par la suite, d'autres équations ont été développées et étendent le domaine de validité jusqu'à des concentrations d'environ 0,1 M. Leur forme générique est l'équation de Fuoss-Hsia (1967) [8] :

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - S\sqrt{c} + Ec \times \ln(c) + J_1c - J_2c^{3/2}$$
Équation 3 : Fuoss-Hsia

Les coefficients supplémentaires E, J₁ et J₂ sont déterminés par les propriétés du solvant mais aussi des ions. Dans l'équation de Fuoss-Onsager (1957), J₂ est égal à zéro.

Des modifications de ces théories permettent de prendre en compte la dissociation des ions pour les électrolytes faibles (dissociation partielle des ions) ainsi que la part de la conductivité due à la formation de triples ions. L'approche MSA (« Mean Spherical Approximation ») permet d'étendre ces domaines d'applicabilité jusqu'à des concentrations plus élevées (environ 1 M) [23]–[26], nécessitant néanmoins de déterminer deux paramètres en plus de Λ_{∞} : la constante d'association et le diamètre effectif des ions pour chaque électrolyte [20], [27], [28].

Au contraire des précédentes théories, la théorie du pseudo-réseau ionique [29], [30] considère que les ions d'un sel dissous s'agencent d'une manière similaire à celle d'un réseau ionique cristallin. Cette théorie permet d'aboutir à l'équation suivante, uniquement valable pour des concentrations élevées en sel contrairement aux équations précédentes :

 $\Lambda \ = \Lambda_{\infty}{'} - S' \times c^{1/3} \label{eq:Lambda}$ Équation 4 : Pseudo-réseau ionique

Les coefficients Λ_{∞}' et S' sont différents des coefficients Λ_{∞} et S de l'équation de Debye-Hückel-Onsager. S' peut comme S être calculé à partir des mêmes propriétés du solvant (ϵ_r et η_0). Cette forme a été validée pour le GBL (gamma-butyrolactone) avec divers sels jusqu'à des concentrations de 1,2 M. Elle a cependant été aussi testée avec du PC [18], où des déviations plus importantes qu'avec le GBL ont été observées, entre l'expérimental et les valeurs calculées via cette équation. Et comme les autres, elle ne prend pas en compte la possibilité d'une dissociation incomplète des ions et donc la présence de paires ioniques.

1.2.2 Approche empirique de Casteel-Amis

A l'inverse des modèles physiques précédents, l'équation de Casteel-Amis [31] développée en 1972 pour des solutions concentrées, reste valide jusqu'à la saturation en sel (que les ions soient bien dissociés ou non). Cette équation, d'intérêt pratique, reproduit mathématiquement la forme des courbes de conductivités observées en fonction de la molalité m :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{max}}} = \left(\frac{m}{m_{\text{max}}}\right)^{a} \times \exp\left(b \times (m - m_{\text{max}})^{2} - \frac{a}{m_{\text{max}}} \times (m - m_{\text{max}})\right)$$

Équation 5 : Casteel-Amis [31]

Avec σ_{max} (mS.cm⁻¹) la valeur maximale de la conductivité et m_{max} (mol.kg⁻¹) la molalité qui correspond à ce maximum, et enfin « a » (sans unité) et « b » (kg².mol⁻²), deux paramètres qui affectent la courbure de la courbe et dépourvus de signification physique précise. Ces quatre paramètres sont déterminés en calant l'équation sur quelques valeurs expérimentales de conductivités à différentes molalités, comme par exemple avec les valeurs de LiPF₆ dans du PC dont le résultat est visible sur la figure suivante.



Figure 6 : Conductivité à 25 °C du LiPF₆ dans du PC en fonction de la molalité (points blancs) ; Conductivité à 25 °C calculée avec l'équation de Casteel-Amis (courbe)

Grâce à un nombre limité de mesures à diverses molalités, l'équation de Casteel-Amis permet de retranscrire l'ensemble du comportement de la conductivité. De plus, elle indique explicitement les valeurs de σ_{max} et m_{max} . Cette équation est ainsi très intéressante pour sa simplicité, sa fiabilité et sa validité même pour des molalités élevées [6], [22].

Les deux paramètres principaux, σ_{max} et m_{max} , sont très fortement liés aux propriétés du solvant. Par exemple, σ_{max} décroit avec l'augmentation de la viscosité du solvant. Ainsi certains travaux se sont intéressés à établir une corrélation entre ces deux paramètres et les propriétés physico-chimiques du solvant, comme détaillé ci-dessous.

1.2.2.1 Paramètre omax

Les travaux de Herlem [32]–[34] se sont employés à prédire la conductivité maximale σ_{max} grâce des corrélations empiriques basées principalement sur la viscosité et la constante diélectrique mais aussi en prenant en compte d'autres grandeurs, à savoir la dureté (en eV), notée h, qui est égale à la moitié de la soustraction de l'énergie LUMO par l'énergie HOMO. Différentes équations ont été proposées, classées par ordre chronologique de publication.

$$\sigma_{max} = K_1(\text{Solvant}, \text{Sel}, \text{T}) \times \left(1 - \frac{|h_{\text{solvant}} - h_{\text{sel}}|}{h_{\text{solvant}}}\right)$$
Équation 6 : Herlem (1999) [32]
$$\sigma_{max} = K_2(\text{Solvant}, \text{Sel}) \times \frac{\sqrt[4]{\epsilon_r}}{\eta_0}$$
Équation 7 : Herlem (2002) [33]
$$\sigma_{max} = K_3(\text{Solvant}, \text{Sel}) \times \frac{\sqrt[4]{\epsilon_r}}{\eta_0} \left(1 - \frac{|h_{\text{solvant}} - h_{\text{sel}}|}{h_{\text{solvant}}}\right)$$
Équation 8 : Herlem (2004) [34]

Les facteurs K dépendent uniquement de la nature du sel et du solvant d'après Herlem, excepté K₁ qui dépend aussi de la température. Herlem a déterminé une valeur moyenne pour K₂ et K₃, respectivement de 5,5 et 8,5 S.cm⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹, à partir des mesures expérimentales de conductivités pour différents sels et solvants. Autrement dit, il est en théorie possible d'obtenir le σ_{max} de n'importe quel électrolyte, seulement à partir de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant, dans le cas de l'Équation 7. En pratique, cette valeur moyenne de K₂ = 5,5 S.cm⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹ masque de fortes disparités, comme indiqué dans le tableau suivant :

	Méthylamine	Ethylamine	Acétonitrile	trile PC	
K ₂ (LiPF ₆)	7,3	4,0	6,4	5,8	3,1
K ₂ (LiBF ₄)	5,8	7,5	4,5	2,1	3,5

Tableau 2 : Valeurs de K₂ en S.cm⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹ déterminées par Herlem pour du LiPF₆ et LiBF₄ dans différents solvants [33]

Que ce soit entre les solvants pour un même sel ou entre les sels pour un même solvant, ce coefficient présente de fortes disparités et ne peut donc pas faire l'objet d'une approximation à 5,5. De plus, pour le PC avec LiPF₆, la valeur de K₂ est bien plus faible que 5,5.

Ainsi l'Équation 7 reste valable uniquement si cette moyenne n'est pas utilisée. De plus, l'Équation 7 est indiquée comme indépendante de la température mais cela n'a été testé que pour un seul solvant (l'eau) pour trois températures (0 °C, 25 °C, 100 °C) et différents sels. Cette indépendance vis-à-vis de la température reste donc incertaine.

Les deux autres équations, nécessitant de connaître la dureté du sel et du solvant, ont moins d'intérêt que l'Équation 7. De plus comme l'a relevé Yim [35], l'erreur est aussi très importante pour le mélange EC+DMC avec la moyenne $K_3 = 8,5$ S.cm⁻¹.Pa⁻¹.S⁻¹ de l'Équation 8.

1.2.2.2 Paramètre m_{max}

Pour m_{max} , Chagnes [29], [36] a utilisé l'équation de Jones-Dole étendue par Kaminski [37] qui permet de représenter la viscosité η de l'électrolyte en fonction de la concentration en sel, pour des solutions concentrées :

 $\eta(c) = \eta_0 \left(1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2\right)$ Équation 9 : Equation de Jones-Dole étendue par Kaminski

Avec η_0 la viscosité du solvant, A, B et D les coefficients de l'équation, sachant que Ac² est considéré comme négligeable devant Bc et Dc² dès que la concentration dépasse 0,1 M. En supposant A = 0, l'équation suivante est obtenue grâce à la loi de Walden :

$$\sigma = \Lambda c = \frac{Wc}{\eta(c)} = \frac{Wc}{\eta_0(1 + Bc + Dc^2)}$$

Équation 10 : Substitution de la viscosité par l'Équation 9 dans la règle de Walden (Équation 1)

Chagnes a ensuite fait le lien entre les coefficients de cette équation et c_{max} , grâce à la dérivée de la conductivité qui s'annule à c_{max} (l'équivalent de m_{max} en mol.L⁻¹) :

$$\frac{d\sigma(c_{max})}{dc} = 0 \iff c_{max} = \frac{1}{\sqrt{D}}$$

Équation 11 : Relation entre c_{max} et le paramètre D de l'Équation 9

Ce coefficient D est lié aux interactions ion-solvant et solvant-solvant, et intervient principalement lorsque la concentration dépasse 0,5 M [36]. Il dépend donc de la nature du solvant et du sel mais aussi de la température. Néanmoins pour déterminer ce coefficient D expérimentalement, il est nécessaire d'effectuer de nombreuses mesures de viscosité, pour des concentrations élevées en sel (au-delà de 0,5 M). Pour ces raisons, peu de valeurs expérimentales de D sont disponibles. Ce paramètre n'a donc jamais pu être relié aux propriétés physico-chimiques du solvant et du sel.

Chagnes a cependant déterminé les coefficients D du GBL et de différents sels, à partir de mesures de viscosité expérimentales, ainsi que les valeurs expérimentales des c_{max} correspondants, pour vérifier la validité de l'Équation 11 :

Tableau 3 : c_{max} (en mol.L⁻¹) et 1/VD (en mol.L⁻¹) expérimentaux déterminés par Chagnes pour du GBL avec différents sels [29]

				<u> </u>	
	LiBF ₄	LiClO ₄	LiPF ₆	LiAsF ₆	LiTFSI
c _{max} (GBL)	1,02	1,00	0,98	1,01	0,97
1/√D (GBL)	1,15	1,01	0,97	0,93	0,91

La relation est satisfaisante pour la plupart des sels, notamment LiPF₆, à l'exception notable de LiBF₄. Néanmoins, si 1/VD respecte l'ordre de grandeur de c_{max}, cela nécessiterait d'être validé pour d'autres solvants (aussi testé et approuvé avec LiPF₆ dans du PC [38]). L'intérêt de cette formule pour prédire c_{max} est cependant limité en pratique, puisqu'elle nécessite de déterminer le coefficient D.

Il existe aussi d'autres formes étendues de l'équation de Jones-Doles (aucun accord dans la littérature sur l'équation la plus appropriée), avec d'autres coefficients selon l'exposant de la concentration [39], comme la formule de Zhang :

$$\begin{split} \eta(c) &= \eta_0 \big(1 + A c^{1/2} + B c + D c^2 + E c^{7/2} + F c^7 \big) \\ \text{Équation 12 : Equation de Jones-Dole étendue par Zhang} \end{split}$$

Les formules précédentes pour calculer σ_{max} et m_{max} (ou c_{max}) ont été testées pour des solvants purs mais plus rarement pour des mélanges de solvants. Or dans le cas des batteries Li-ion, le solvant est le plus souvent un mélange de solvants.

Chapitre 2 : Conductivité d'un électrolyte à base d'un mélange de solvants

A partir des explications précédentes, le développement d'une méthode pour calculer la conductivité σ apparait comme extrêmement utile, pour des électrolytes à base d'un mélange de solvants. Un tel modèle permettra aussi de déterminer la composition optimale du mélange et donc de s'affranchir de nombreuses mesures sur des compositions de solvants clairement inadéquates. Pour cela, l'équation de Casteel-Amis, bien qu'empirique, représente le mieux la conductivité en fonction de la molalité et constitue donc une base idéale pour établir un modèle prédictif.

Parmi les quatre paramètres de cette équation, les deux plus importants, σ_{max} et m_{max} , ont déjà fait l'objet d'études permettant d'établir un lien avec les propriétés physico-chimiques du solvant. Herlem a permis d'identifier que σ_{max} est lié à la constante diélectrique et à la viscosité, selon un facteur K qui dépend de la nature du solvant et du sel. Chagnes a permis d'identifier un lien entre c_{max} et le paramètre D de l'équation de Jones-Dole, qui dépend de la nature du solvant et du sel température. Cependant, la validité de ces relations reste à confirmer pour des mélanges.

Le but de nos travaux pour ce chapitre est donc de déterminer une méthode pour prédire σ_{max} et m_{max} pour un mélange de solvants, avec le sel LiPF₆ et à température ambiante. Les paramètres a et b de l'équation de Casteel-Amis feront l'objet d'une approximation, puisqu'ils n'ont jamais été reliés aux propriétés du solvant et ne sont pas aussi importants que σ_{max} et m_{max} pour calculer la conductivité.

Afin d'établir cette nouvelle méthode pour σ_{max} et m_{max} , il faut dans un premier temps étudier les paramètres de Casteel-Amis vis-à-vis des propriétés du solvant.

2.1 Analyse des paramètres de Casteel-Amis

L'ensemble des données expérimentales de cette partie proviennent de la société DECHEMA, avec « Electrolyte Data Collection » [20]–[22] et la base de données « ELDAR » [14]. « Electrolyte Data Collection » est une série d'ouvrages contenant directement les valeurs de σ_{max} , m_{max} , a et b pour différents électrolytes tandis que « ELDAR » contient des mesures de conductivité à différentes concentrations en sel, à partir desquelles les paramètres de Casteel-Amis peuvent être déduits. Ces bases de données contiennent aussi les constantes diélectriques et viscosités des solvants purs. Les électrolytes étudiés sont tous composés d'un sel LiPF₆, dans l'un des solvants purs suivants : GBL, PC, DMC, EMC et DEC. Un seul électrolyte à base d'un mélange de solvants est étudié : le mélange PC+DEC, dont les mesures expérimentales ont été faites sur un grand nombre de compositions du mélange.

2.1.1 Paramètre m_{max}

Afin de pouvoir identifier un lien avec la composition du solvant, le graphique suivant représente m_{max} en fonction de la composition du mélange PC+DEC :



Figure 7 : m_{max} à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC

Le paramètre m_{max} décroit rapidement lorsque la proportion de PC augmente au début : à 33% de PC, m_{max} a diminué de 44%. Néanmoins, la diminution est par la suite plus lente. Ce graphique indique notamment que m_{max} n'a pas un comportement linéaire avec la composition du solvant, vu l'écart des valeurs des mélanges par rapport à la droite en pointillés. Cependant, par analogie avec l'analyse de Chagnes, m_{max} peut être relié à un paramètre D_m selon l'équation suivante :

$$m_{max} = \frac{1}{\sqrt{D_m}}$$

Le paramètre D_m a été représenté en fonction de la composition sur le graphique suivant :



Figure 8 : D_m à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC

Le paramètre D_m a ainsi un comportement quasi linéaire avec la composition du solvant. L'emploi d'une autre grandeur similaire à m_{max} reste néanmoins possible. Celle-ci est la fraction molaire x_{max}, sachant que m_{max} et x_{max} sont reliés par l'équation suivante, avec M₀ la masse molaire du solvant :

$$x_{\max} = \frac{1}{1 + \frac{1}{M_0 m_{\max}}}$$

Équation 14 : Relation entre la fraction molaire x_{max} et la molalité m_{max}

Le comportement de x_{max} en fonction de la composition est quasiment identique à m_{max} :



Figure 9 : x_{max} à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC

Le paramètre D_x a donc été défini selon l'équation suivante :

$$x_{max} = \frac{1}{\sqrt{D_x}}$$

Equation 15 : Relation entre
$$x_{max}$$
 et D,

Ce paramètre est représenté en fonction de la composition sur le graphique suivant :



Figure 10 : D_x à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC

 D_x a un comportement quasi linéaire en fonction de la composition du mélange encore meilleure que D_m . Cette linéarité de D_x a été observée seulement pour le mélange PC+DEC et serait à confirmer pour d'autres mélanges. Malheureusement, les données sont peu nombreuses pour des électrolytes à base de mélanges de solvants (avec un grand nombre de compositions).

2.1.2 Paramètre σ_{max}

Comme expliqué précédemment, l'Équation 7 de Herlem est intéressante, puisqu'elle établit un lien direct et simple entre σ_{max} et les propriétés du solvant ε_r et η_0 :

$$\sigma_{\max} = K \times \frac{\sqrt[4]{\epsilon_r}}{\eta_0}$$

Équation 16 : Equation de Herlem retenue

Les autres équations, faisant appel à la dureté, sont moins pratiques d'utilisation. Néanmoins le paramètre K n'est pas défini uniquement à partir de la nature du solvant et du sel, contrairement à ce que Herlem a indiqué. En effet, la température a aussi une influence comme l'illustre le graphique suivant :



Figure 11 : K de l'Équation 16 en fonction de la température pour différents solvants

Pour tous les solvants, la constante K augmente avec la température, notamment pour le PC et le GBL. De plus, son équation ne fait intervenir à aucun moment la quantité d'ions, qui correspond à c_{max}, (ou ses équivalents m_{max} et x_{max}), contrairement à la règle de Walden. En effet, d'après la règle de Walden (Équation 1), σ_{max} est proportionnel à c_{max} (si les ions sont totalement dissociés). Déterminer un paramètre K indépendant de la température, et donc uniquement lié au sel et au solvant, nécessite donc de modifier l'Équation 16, en s'inspirant de la règle de Walden, ce qui aboutit à l'équation suivante :

$$\sigma_{\max} = K \times \frac{\sqrt[4]{\epsilon_r}}{\eta_0} \times x_{\max}$$

Équation 17 : Equation de Herlem avec prise en compte de la quantité d'ions

Cette forme inclut la quantité d'ions via la fraction molaire x_{max}, et non la concentration molaire comme la règle de Walden, par cohérence avec la partie 2.1.1. Néanmoins le paramètre K reste dépendant de la température, notamment pour le GBL et le PC, comme illustré par le graphique suivant :



Figure 12 : K de l'Équation 17 en fonction de la température pour différents solvants

A partir de ce constat, l'exposant de la constante diélectrique a été modifié (en le faisant varier avec un pas de 0,25 afin de rester simple), de sorte que le paramètre K soit constant pour les cinq solvants de la figure précédente, donnant l'équation suivante et dont le résultat est visible sur la figure ci-après :

$$\sigma_{\max} = K \times \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{\eta_0} \times x_{\max}$$

Équation 18 : Equation de Herlem modifiée



Figure 13 : K de l'Équation 18 en fonction de la température pour différents solvants

Tous les solvants possèdent un paramètre K approximativement constant, l'écart, entre la valeur maximale et la valeur minimale, en fonction de la température, étant de 0,69 S.cm⁻¹.Pa⁻¹.s⁻¹ pour le GBL, de 0,82 pour le PC et de 1,04 pour le DEC. Cependant, l'écart est de 1,85 pour l'EMC et 3,94 pour le DMC mais le changement de l'exposant de la constante diélectrique ne modifie pas cet écart. En effet, pour le DMC, l'EMC et le DEC, la constante diélectrique est environ égale à 3 et ne change quasiment pas avec la température.

Introduire un exposant pour la viscosité, et ainsi obtenir un paramètre K constant pour le DMC et l'EMC n'est pas envisageable sans remettre en cause l'exposant de la constante diélectrique une nouvelle fois. De plus, cela ne serait pas cohérent avec la règle de Walden.

Dans le cas du mélange PC+DEC, la viscosité et la constante diélectrique du solvant ne sont pas mesurées expérimentalement pour toutes les compositions du mélange et températures. Ces propriétés sont donc obtenues à partir de leurs valeurs pour les constituants purs, en utilisant les lois de mélanges suivantes, avec x_{PC} le pourcentage molaire de PC :

 $\epsilon_r(T) = x_{PC} \times \epsilon_r(PC, T) + (1 - x_{PC}) \times \epsilon_r(DEC, T)$ Équation 19 : Loi de mélange pour la constante diélectrique ϵ_r [5], [8]

 $ln(\eta_0(T)) = x_{PC} \times ln(\eta_0(DEC, T)) + (1 - x_{PC}) \times ln(\eta_0(DEC, T))$ Équation 20 : Loi de mélange pour la viscosité η_0 [3]

Grâce à ces lois, le paramètre K du mélange PC+DEC, peut être calculé, dont le résultat est visible sur le graphique ci-après :



Figure 14 : K de l'Équation 18 à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC

Bien que moins parfaite que pour le paramètre D_x , la linéarité du paramètre K est valide pour les valeurs expérimentales des différentes compositions du mélange PC+DEC. De plus, cette légère déviation par rapport à la linéarité peut être due aux lois de mélanges de la viscosité et de la constante diélectrique, mais aussi à l'incertitude expérimentale sur m_{max} (et donc sur x_{max}).

2.1.3 Incertitude sur m_{max}, a et b

Cette incertitude est due non seulement aux erreurs expérimentales (à l'incertitude sur les mesures), mais également au nombre limité de mesures qui affecte nécessairement la qualité de la régression. Le nombre de mesures peut ainsi causer des disparités au niveau des paramètres de Casteel-Amis entre deux séries de mesures pour un même composé :



Référence [20] à 25 °C

Figure 15 : Conductivité expérimentale (points) en fonction de la molalité LiPF₆ dans du PC selon deux sources différentes ([20] en noir et [22] en blanc), les courbes étant celles de Casteel-Amis

Le faible nombre de mesures de la première source fait que le maximum peut se situer entre deux mesures assez espacées en termes de molalité, voir après la dernière mesure. Pour la deuxième source, les mesures sont plus nombreuses mais aussi plus resserrées au niveau du maximum, ce qui permet une détermination plus précise de m_{max} mais aussi de σ_{max} , comme illustré par les graphiques suivants.



Figure 16 : Représentation de σ_{max} , m_{max} , a et b de LiPF₆ dans du PC en fonction de la température, avec en noir les valeurs déterminées à partir des mesures de la référence [20] et en blanc celles de la référence [22]

Pour σ_{max} , les deux sources sont clairement concordantes avec des déviations minimes, les erreurs de mesures pouvant expliquer ces faibles déviations. Mais pour m_{max} , l'écart est bien plus important entre les deux sources, avec un décalage d'environ 0,1 mol.kg⁻¹. Cet écart n'est pas dû à l'incertitude expérimentale mais à la différence du nombre de mesures de conductivités entre les deux sources. La première source de la Figure 15 n'ayant que cinq points de mesures, dont seulement un au niveau du maximum, m_{max} est beaucoup plus imprécis que la seconde source.

Comme m_{max} , les deux paramètres a et b, sont aussi sensibles au nombre de mesures de conductivité. Cependant m_{max} nécessite seulement un nombre suffisant de mesures au voisinage du maximum de conductivité, alors que ces deux paramètres nécessitent de nombreuses mesures sur l'ensemble de la courbe. En effet, a et b représentent la courbure, qui est importante avant et après le maximum. La première source ayant un faible nombre de mesures, elle ne permet pas de définir une courbure précise, contrairement à la deuxième source. De plus, même au sein de la deuxième source, a et b présentent des discontinuités. La discontinuité du premier point en blanc pour a et b (-80 °C) est due au choix des points de mesures de conductivité, comme illustré par les graphiques suivants :



Référence [22] à -80 °C

Figure 17 : Conductivité expérimentale (points) en fonction de la molalité LiPF₆ dans du PC à différentes températures, les courbes étant celles de Casteel-Amis

A -80 °C, les mesures se situent bien au-delà de m_{max}, ce qui fait que m_{max} est moins précis, mais surtout que la courbure ne peut pas être déterminée. Ainsi a et b à -80 °C présentent une discontinuité par rapport à -70 °C, car à cette température, une première mesure se situe aux environs du maximum. Cette mesure au niveau du maximum permet donc de définir des paramètres a et b totalement différents par rapport à -80 °C. De plus, à partir de -40 °C, les points de mesures commencent à être avant le maximum, ce qui change de nouveau la courbure et donc les paramètres a et b. Le paramètre « a » présente une tendance différente pour des températures supérieures ou égales à -40 °C : le paramètre « a » est croissant tandis qu'il est décroissant avant -40 °C, comme visible sur la Figure 16.

Ainsi, les paramètres a et b sont trop dépendants du nombre et de la répartition des points de mesures faite sur l'intégralité la plage de concentration en sel, par rapport à σ_{max} et m_{max} .

2.1.4 Paramètres a et b

Les paramètres a et b étant fortement indéterminés expérimentalement, l'équation de Casteel-Amis a été simplifiée en prenant a = 1 et b = 0. Ces valeurs ont été choisies vis-à-vis de la forme de l'équation, qui se simplifie considérablement :



Mais ce choix a aussi été fait au regard des valeurs observées pour des électrolytes à base de mélange de carbonates, à température ambiante, comme indiqué dans le tableau suivant :

Tubicuu 4	· vuicuis	схретинет		/ pour qui	siques solv	ants (pars ou melange) a tem	iperature t	ambiance
Nom	а	b	Mélange PC+DEC	а	b	Mélange à base d'EC	а	b
PC	0,94	-0,24	33% PC	0,83	-0,16	49% DMC	0,87	-0,12
GBL	0,89	-0,15	44% PC	0,85	-0,15	66% DMC	0,87	-0,09
DMC	2,65	0,02	54% PC	0,88	-0,15	46% EMC	0,90	-0,15
EMC	2,75	0,00	63% PC	0,91	-0,16	61% EMC	0,84	-0,11
DEC	2,88	-0,02	73% PC	0,93	-0,18			
			82% PC	0,94	-0,19			
			91% PC	0,95	-0,21			

Tableau 4 : Valeurs expérimentales de a et b (kg².mol⁻²) pour quelques solvants (purs ou mélange) à température ambiante

Le DMC, l'EMC et le DEC ont un « a » très éloigné de 1, avec quasiment le triple de cette valeur. Cependant le « b » est quasi nul et donc valide l'approximation pour b. Pour le PC et le GBL, le « a » est proche de 1 et le « b » est proche de 0. Les graphiques de la Figure 18 illustrent l'influence de l'approximation sur la conductivité, où chaque graphique représente la conductivité σ ramenée à σ_{max} en fonction de la molalité ramenée à m_{max} . La première courbe utilise l'équation complète de Casteel-Amis avec σ_{max} , m_{max} , a et b expérimentaux tandis que la seconde (en pointillés) utilise a = 1 et b = 0 et σ_{max} et m_{max} expérimentaux (sans les recalculer).



Figure 18 : Représentation des équations de Casteel-Amis complète et simplifiée (en pointillés) pour différents solvants à température ambiante

Pour le solvant PC, l'équation simplifiée a un écart infime avec l'équation complète (moins de 0,1 σ/σ_{max} d'écart) jusqu'à 1,68 m/m_{max} De plus, jusqu'à 2 m_{max}, l'écart moyen est de 0,016 σ/σ_{max} , soit 0,09 mS.cm⁻¹ pour σ . Pour le DEC, même si le « b » expérimental est quasi nul, l'équation simplifiée présente une importante surestimation, que ce soit avant ou après le maximum. De plus, pour le DEC, la différence de pente à l'origine n'est pas à considérer puisque l'équation de Casteel-Amis n'est pas fonctionnelle pour de si faibles concentrations. L'écart moyen (jusqu'à 2 m_{max}) est ainsi de 0,176 σ/σ_{max} , soit un écart de 0,70 mS.cm⁻¹ pour σ , huit fois plus que l'écart de PC. En revanche, pour un mélange 33% PC – 67% DEC, l'écart moyen (jusqu'à 2 m_{max}) n'est que de 0,016 σ/σ_{max} , soit 0,09 mS.cm⁻¹ pour σ , tout comme le PC pur, bien que le DEC soit majoritaire.

En effet, les valeurs de « a » et « b » du mélange PC+DEC sont bien plus proches de celles de PC que de celles de DEC d'après le tableau précédent. Cela est aussi le cas pour les mélanges de carbonate d'éthylène (EC) avec du DMC ou de l'EMC, les valeurs de « a » étant très éloignées de celles des carbonates linéaires. Ainsi il apparait que dans le cas d'un mélange avec du DMC, de l'EMC ou du DEC minoritaires, a et b puissent être approximés respectivement à 1 et 0. Cette conclusion n'est cependant valable que dans le cas où les solvants du mélange sont des carbonates, mais aussi à température ambiante. En effet, les valeurs de « b » diminuent fortement avec la température, ainsi que celles de « a », comme visible sur les graphiques précédents de la Figure 16.

2.2 Prédiction de la conductivité

2.2.1 Méthode (synthèse de l'analyse)

Suite à notre analyse, les paramètres de l'équation de Casteel-Amis à prédire se limitent aux deux principaux, la conductivité maximale σ_{max} et la molalité correspondante m_{max} . Les deux autres paramètres de courbure, a et b, sont considérés respectivement comme égaux à 1 et 0, donnant l'équation simplifiée suivante :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{max}} = \frac{m}{m_{max}} \times \exp\left[1 - \frac{m}{m_{max}}\right]$$

Équation 22 : Equation de Casteel-Amis simplifiée

Le paramètre m_{max} est ensuite relié au paramètre D_x selon les équations suivantes :

$$m_{max} = \frac{x_{max}}{(1 - x_{max})M_0} \text{ avec } x_{max} = \frac{1}{\sqrt{D_x}}$$

Ce paramètre D_x pour un électrolyte à base de plusieurs solvants (polysolvants) est évalué selon une loi de mélange arithmétique (justifiée par la Figure 10) à partir de D_x des électrolytes à base d'un seul solvant (monosolvants) :

$$D_x(Polysolvant, LiPF_6, T) = \sum_i x_i \times D_x(Monosolvant i, LiPF_6, T)$$

Équation 24 : Loi de mélange pour le paramètre D_x

Pour la prédiction de la conductivité σ_{max} , l'équation suivante est utilisée pour la relier à la constante diélectrique du mélange ε_r , la viscosité η_0 du mélange, au paramètre x_{max} précédemment défini et un paramètre K (qui est moyenné selon de la température : il est donc considéré comme indépendant de la température) :

$$\sigma_{\max} = \frac{K\sqrt{\epsilon_r}}{\eta_0} x_{\max}$$

Équation 25 : Relation entre σ_{max} , la constante diélectrique ϵ_r , la viscosité η_0 , x_{max} et le paramètre K

La prédiction de σ_{max} d'un électrolyte à base de plusieurs solvants repose donc sur l'utilisation de trois équations (l'Équation 26 est justifiée par la Figure 14) pour prédire ces trois composantes de l'équation, en plus de x_{max} , avec x_i la fraction molaire du solvant i :

$$K(Polysolvant, LiPF_6) = \sum_{i} x_i \times K(Monosolvant i, LiPF_6)$$

Équation 26 : Loi de mélange pour le paramètre K

$$\epsilon_r(Polysolvant, T) = \sum_i x_i \times \epsilon_r(Monosolvant i, T)$$

Équation 27 : Loi de mélange pour la constante diélectrique ϵ_r

$$\ln(\eta_0(\text{Polysolvant}, T)) = \sum_i x_i \times \ln(\eta_0(\text{Monosolvant i}, T))$$

Équation 28 : Loi de mélange pour la viscosité η_0

La figure suivante résume la méthode utilisée pour prédire la conductivité d'électrolytes polysolvants :



Figure 19 : Résumé de la méthode employée pour prédire la conductivité σ d'électrolytes polysolvants pour une molalité m de LiPF₆

2.2.2 Application pour des conductivités à 1 M de LiPF₆

Afin de vérifier la validité et le degré de précision des équations précédentes, celles-ci sont utilisées pour prédire la conductivité de mélanges, dont la valeur expérimentale est connue. Les données expérimentales sont internes au CEA Le Ripault, avec des valeurs de conductivité à 1 M de LiPF₆ à température ambiante, dont les solvants entrant dans la composition des mélanges sont le DMC, EMC, DEC, PC, GBL précédemment définis, mais aussi du carbonate d'éthylène (EC) et de l'éthyl méthyl sulfone (EMS) [40], [41]. Les paramètres K et D_x des solvants purs, ainsi que leurs valeurs expérimentales de constante diélectrique et de viscosité, sont résumés dans le tableau suivant.

Nom	Structure	M₀ (g/mol)	Densité (kg.L ⁻¹)	٤r	η₀ (mPa.s)	K (mS.cm ⁻ ¹ .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	Dx
PC	H ₃ C	102,09	1,21	66,12	2,79	29,31	241,81
GBL		86,09	1,13	42,56	1,86	38,19	169,98
DMC	H ₃ C CH ₃	90,08	1,07	3,10	0,63	23,70	56,87
EMC	H ₃ C O CH ₃	104,10	1,01	2,96	0,69	14,51	44,33
DEC	H ₃ C O O CH ₃	118,13	0,97	2,80	0,81	10,41	37,13
EC (40 °C)		88,06	1,32	89,8	1,93	91,04	1222,47
EMS	H ₃ C S CH ₃	108,16	1,09	57,5	5,50	42,83	535,96

Tableau 5 : Paramètres K et D_x des solvants purs (les valeurs en bleu sont estimées) ainsi que les valeurs expérimentales de constante diélectrique ϵ_r et de viscosité η_0 à 20 °C [14], [20]–[22], [42], [43]

Parmi ces solvants, l'EC et l'EMS ne sont pas des solvants appartenant aux bases de données DECHEMA, les paramètres K et D_x de ces solvants purs ne sont donc pas définis expérimentalement. Ces paramètres ont donc été déterminés à partir des conductivités des mélanges de cette base de données (8 mélanges de deux solvants dont l'EC et 26 mélanges de deux solvants dont l'EMS), via la méthode des moindres carrés et une optimisation non linéaire, via le solveur d'Excel (paramètres par défaut), de sorte à minimiser l'écart entre la conductivité expérimentale et la conductivité prédite. Par ailleurs, la composition exacte des mélanges utilisés n'est pas indiquée pour des raisons de confidentialité.

Ainsi, la conductivité à 1 mol.L⁻¹ (passage des mol.kg⁻¹ aux mol.L⁻¹ via la densité du mélange, évaluée par une loi de mélange arithmétique comme la constante diélectrique) du LiPF₆ a été calculée pour 140 électrolytes polysolvants, composés à partir des solvants purs du tableau précédent, dont 117 ont de l'EC et/ou de l'EMS entrant dans leur composition (y compris les 34 mélanges ayant servis pour déterminer K et D_x de l'EC et de l'EMS) :



Figure 20 : Conductivité prédite en fonction de la conductivité expérimentale pour 1 M de LiPF₆ à température ambiante, dans des mélanges de solvants issus du tableau précédent ; Les points blancs sont des mélanges ne contenant ni de l'EC ni de l'EMS tandis que les points bleus sont les mélanges contenant soit de l'EC, soit de l'EMS, soit les deux

Les valeurs prédites ont une erreur moyenne de 0,66 mS.cm⁻¹ (11%) par rapport aux valeurs expérimentales. De plus, toutes les conductivités prédites se situent à \pm 2 mS.cm⁻¹ de la conductivité expérimentale, excepté quatre mélanges, qui sont composés à plus de 80% de DMC. Ces écarts peuvent s'expliquer par le fait que l'approximation a = 1 et b = 0 n'est plus valide pour des mélanges composés essentiellement de DMC. En effet, si pour 67% de DEC dans un mélange de PC+DEC, l'approximation reste encore valide comme vu précédemment sur la Figure 18, cela peut ne plus être le cas pour du DMC composant à plus de 80% un mélange (pas de données pour trancher). Ainsi, si le m_{max} de ce mélange se rapproche de celui du DMC pur (1,76 mol.kg⁻¹), la conductivité est surestimée à 1 M par rapport à l'expérimental, comme pour le DEC de la Figure 18.

Sur ce graphique, les mélanges dont aucun des solvants n'est ni de l'EC ni de l'EMS sont quasi systématiquement surestimés, tandis que les mélanges contenant de l'EC et/ou de l'EMS ne présentent pas cette tendance. En effet, les paramètres K et D_x de ces deux solvants purs ont été déterminés grâce aux conductivités de ces mélanges, de sorte à minimiser l'écart entre la conductivité prédite et la conductivité expérimentale, ce qui explique que les écarts sont centrés autour de zéro. Au contraire, les valeurs prédites des conductivités des mélanges sans EC et EMS ne s'appuient sur aucune optimisation, les valeurs de K et D_x étant celle déterminées à partir des conductivités expérimentales des solvants purs.

Cette surestimation, exception faite des cas avec une forte proportion de DMC, peut être due à l'incertitude expérimentale de conductivité, mais aussi des lois de mélanges. En effet, les lois de mélanges simples de la constante diélectrique et de la viscosité ont une précision limitée puisqu'elles ne prennent pas en compte les interactions solvant-solvant. Néanmoins, leur intérêt réside dans le fait qu'aucune donnée supplémentaire n'est nécessaire en plus des valeurs des solvants purs (aucun paramètre empirique pour caractériser l'interaction entre les constituants du mélange), contrairement aux modèles plus complexes comme UNIFAC-VISCO [44] ou d'autres modèles pour la viscosité [3], [45], [46] ainsi que pour la constante diélectrique [47]–[53].

Pour améliorer la précision du modèle ainsi que le valider sur un panel plus varié de solvants, il faudrait étudier d'autres valeurs expérimentales de σ_{max} et m_{max} . Pour cela, d'autres sels que LiPF₆ pourraient être utilisés, solubles dans d'autres solvants. Néanmoins, il faut pouvoir identifier une relation entre les σ_{max} (ainsi que les m_{max}) des différents sels pour un même solvant, de sorte à pouvoir traiter l'ensemble des données indépendamment de la nature du sel. Le produit de Walden, qui est inversement proportionnel au rayon de solvatation des ions, suggère l'existence d'une relation de proportionnalité.

Cependant, ce rayon de solvatation ne dépend pas uniquement du rayon des ions mais aussi du solvant et de la façon dont celui-ci dissocie et solvate les ions (nombre de molécules formant en moyenne la cage par exemple). De plus, le taux de dissociation des sels n'est pas égal, même au sein d'un même solvant. En effet plus l'anion est petit, moins la charge est dispersée sur sa surface et plus le taux de dissociation est susceptible d'être faible.

Les équations issues de ce travail permettent donc de réduire considérablement le nombre de mesures à effectuer pour évaluer l'intérêt de mélanges de solvants envisageables. En effet, seules des mesures de conductivités pour des électrolytes monosolvants sont nécessaires (afin de déterminer K et D_x) pour estimer ensuite la conductivité d'électrolytes polysolvants. A terme ces deux paramètres pourraient être estimés à partir de la structure de la molécule.

Deux autres propriétés doivent néanmoins être déterminées : la constante diélectrique et la viscosité des solvants purs, données qui, elles, peuvent être calculées, contrairement à K et D_x. Si la viscosité dispose d'un grand nombre de modèles prédictifs dans la littérature, ce n'est pas le cas de la constante diélectrique. En effet, la constante diélectrique est une propriété complexe, difficilement calculable précisément via les modèles de la littérature, dont l'état de l'art est fait dans le chapitre suivant.
Chapitre 3 : Etat de l'art de la constante diélectrique d'un solvant pur

La constante diélectrique ε_r est une des deux propriétés du solvant - avec la viscosité - qui affecte le plus la conductivité d'un électrolyte, puisqu'elle quantifie l'atténuation (l'écrantage) d'un champ électrique par le milieu (entre les ions dans le cas d'un électrolyte). La constante diélectrique est aussi appelée permittivité relative, soit la permittivité ε du matériau par rapport à celle du vide ε_0 . La constante diélectrique est donc toujours supérieure ou égale à 1. A noter que dans le cas d'un liquide, ε est un scalaire, le matériau étant supposé homogène, isotrope et linéaire. De plus, ε est influencé par des facteurs extérieurs à la nature du milieu, tels que la fréquence du champ électrique et la température du milieu.

3.1 Polarisation du milieu

Du point de vue moléculaire, sous l'effet d'un champ électrique, le milieu va se polariser de sorte à générer un champ induit s'opposant au champ appliqué. Plus cette opposition est forte et plus la constante diélectrique du milieu est élevée. Pour être plus précis, deux sortes de polarisation se produisent lorsqu'un champ électrique est appliqué à un ensemble de molécules : une polarisation électronique (polarisation induite) et une polarisation atomique et/ou ionique (aussi appelée polarisation) due aux déplacements des atomes et des ions [54], [55].

3.1.1 Polarisation électronique

La polarisation électronique est due à l'effet du champ électrique sur le nuage électronique de la molécule. En effet, du fait de leur charges opposées, électrons et noyaux sont entrainés dans des directions constamment opposées du fait du champ électrique. La figure suivante illustre le cas d'une molécule monoatomique subissant une polarisation électronique :



Figure 21 : Illustration d'un atome en l'absence d'un champ électrique à gauche et en présence d'un champ électrique à droite (échelle non respectée)

En l'absence de champ électrique, les barycentres des charges négatives et positives sont confondus. Cependant, en présence d'un champ, les barycentres se retrouvent décalés en raison de la polarisation du nuage électronique, ce qui entraine l'apparition d'un moment dipolaire induit. Cette polarisation est quantifiée par la polarisabilité de la molécule α , ou bien par la réfractivité molaire R_m, les deux étant reliées par l'équation suivante.

$$R_m = \frac{4\pi N_A}{3} \times \alpha$$

Équation 29 : Relation entre la polarisabilité α et la réfractivité molaire R_m

Plus la polarisabilité est élevée, plus le moment dipolaire induit est élevé et plus le système est apte à générer un champ opposé au champ appliqué. Bien que la polarisation d'une molécule isolée soit anisotrope du fait de sa forme, la polarisation électronique est isotrope pour un liquide, en raison de l'orientation aléatoire des molécules. La réfractivité molaire est reliée à l'indice de réfraction n_D du liquide par la relation de Lorentz-Lorenz [56], avec V_m (en cm³.mol⁻¹) le volume molaire :

 $\frac{{n_D}^2 - 1}{{n_D}^2 + 2} = \frac{N_A}{3\epsilon_0 V_m} \times \alpha$ Équation 30 : Lorentz-Lorenz en unité SI

Cette relation est cependant bien plus pratique en unité CGS (Centimètre Gramme Seconde), de sorte à faire apparaitre la réfractivité molaire R_m (en cm³.mol⁻¹) :

$$\frac{{n_D}^2 - 1}{{n_D}^2 + 2} = \frac{4\pi N_A}{3V_m} \times \alpha = \frac{R_m}{V_m}$$

Équation 31 : Lorentz-Lorenz en unité CGS

L'indice de réfraction, sans dimension et noté n, est une grandeur caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci et détermine à quel point la lumière est réfractée en passant d'un milieu à un autre. L'indice de réfraction dépend de propriétés d'environnement comme la pression et la température mais aussi de la longueur d'onde λ .

L'indice de réfraction de référence n_D correspond à la réfraction d'un matériau à la longueur d'onde de la raie D d'une lampe à sodium (λ = 589 nm). En pratique, n_D est une importante propriété optique, utilisée pour vérifier la pureté d'un matériau. D'un point de vue moléculaire, cette réfraction de la lumière trouve donc son origine dans la polarisation électronique des atomes sous l'effet du champ électromagnétique qu'est la lumière.

Dans le cas d'une molécule apolaire (sans moment dipolaire permanent), le lien de la polarisation électronique avec la constante diélectrique est simple, via la relation de Maxwell [54] :

$$\epsilon_r = n_D^2$$

Équation 32 : Relation de Maxwell pour la constante diélectrique ε_r de molécules apolaires

La relation de Lorentz-Lorenz devient donc la relation de de Clausius-Mossotti [56] :

$$\frac{\varepsilon_{\rm r}-1}{\varepsilon_{\rm r}+2} = \frac{N_{\rm A}}{3\varepsilon_0 V_{\rm m}} \times \alpha$$

Équation 33 : Clausius-Mossotti

Dans le cas des molécules possédant un moment dipolaire permanent, une autre polarisation se produit : la polarisation d'orientation.

3.1.2 Polarisation d'orientation

La polarisation d'orientation consiste en une rotation du moment dipolaire permanent μ des molécules, comme illustré sur la figure suivante, dans le cas simplifié d'un milieu composé d'une seule molécule :



Figure 22 : Molécule de carbonate d'éthylène avec un moment dipolaire permanent μ , se polarisant en présence d'un champ électrique

En l'absence de champ électrique, les molécules sont orientées aléatoirement au sein du liquide (chaos moléculaire). Lorsqu'un champ électrique est appliqué au milieu, les molécules vont orienter leur moment dipolaire de sorte à s'opposer au champ. A noter donc que cette polarisation ne peut se produire que dans le cas de molécules avec un moment dipolaire permanent. De plus, les molécules interagissant entre elles, la polarisation d'orientation est aussi fonction des interactions intermoléculaires. En effet, les interactions intermoléculaires peuvent entraver les rotations des molécules et donc leur opposition au champ électrique.

La constante diélectrique peut ainsi être résumée du point de vue de cette polarisation comme la capacité des molécules à s'orienter sous l'effet du champ appliqué. Plus les molécules ont tendance à aligner leur moment dipolaire et plus ce moment dipolaire est élevé, plus la constante diélectrique est élevée. Bien évidemment en parallèle de cette polarisation d'orientation, la polarisation électronique a aussi lieu.

3.2 Modélisation de la constante diélectrique

Différents modèles et théories ont été développés dans la littérature afin de représenter et/ou prédire la constante diélectrique, en faisant le lien avec d'autres propriétés des molécules.

3.2.1 Approche empirique

L'un des tous premiers modèles empiriques, développé par Thwing [57], consistait en un modèle additif [4] pour déterminer directement la constante diélectrique, qui est donc considérée comme une propriété additive. Cette méthode se limite cependant à quelques composés, et comme le relève Walden [57], certains composés sont très mal prédits : le tetranitrométhane a un ε_r prédit de 104,3 au lieu de 2,317 [58] expérimentalement. Ce dernier a donc développé un nouveau modèle additif, et Kauffmann [59], [60] étudia par la suite l'influence des ramifications et les substitutions au sein des molécules. Pour finir, Van Elk [59], [60] développa une méthode additive, similaire sans réelle amélioration de la précision.

Plus récemment, des modèles QSPR (« Quantitative Structure-Property Relationship ») [4] ont été développés afin de prédire cette propriété [61]–[66]. Parmi eux, le modèle de Liu & Rowley [66] est le plus précis sur un grand nombre de molécules (la plupart des modèles sont limités à une famille restreinte de composés), puisqu'il a été entrainé sur 519 composés polaires variés, par rapport à l'ensemble des modèles disponibles dans la littérature, avec une simple équation pour prédire ε_r :

$$\ln(\epsilon_{r}) = C_{0} + C_{1}\mu + \frac{C_{2}}{A_{vdw}} + C_{3}\delta + C_{4}n_{D}^{2} + \sum_{i}^{Groupes \ O} \frac{G_{i}}{k_{i}}$$

Équation 34 : Modèle prédictif de Liu & Rowley pour la constante diélectrique [66]

Avec μ le moment dipolaire (en Debye), A_{vdw} la surface de Van der Waals (m².kmol⁻¹), δ le paramètre de solubilité (J^{1/2}·m^{3/2}) et n_D l'indice de réfraction. L'ensemble des paramètres C sont déterminés via une régression multilinéaire ainsi que les paramètres G_i. Ces paramètres G_i sont les contributions des groupes i contenant au moins un oxygène, avec k_i le nombre de groupes i au sein de la molécule. Ces groupes oxygénés sont résumés dans le tableau suivant, avec leur contribution G_i.

Tableau 6 : Groupes oxygénés considérés par Liu & Rowley et la valeur de leur contribution à la constante diélectrique [66]

Groupe	Gi	Groupe	Gi	Groupe	Gi
[S,N,P]=O	0,2879	-COO-	-0,0650	-OH (phénol)	0,0990
>C=O	0,3615	-COOH	-0,5900	-OH (C<5)	0,3348
>C=O (cycle)	0,0075	-OH	0,2230	CHO (aldéhyde)	0,1617

Si les auteurs justifient de différencier ces groupes des autres par la présence de liaisons hydrogènes probables, aucune justification n'est donnée pour la distinction qui a été faite entre les alcools courts (moins de cinq carbones composant la chaine) et les autres. De plus, la division de la contribution par le nombre d'occurrences fait que plus une molécule compte de groupes, plus la contribution est faible, ce qui peut sembler incohérent et n'est pas expliqué par les auteurs.

Les auteurs scindent aussi leur modèle en deux. Le premier s'applique sur les composés non polaires comme les hydrocarbures et le second sur les composés polaires, avec des valeurs différentes pour les facteurs « C » entre les deux modèles. Il s'agit donc de deux modèles avec la même forme de base. Le premier a été entrainé sur 167 composés non polaires, avec une erreur absolue moyenne de 2,96%. Le second a une erreur de 17,78% sur les 519 composés polaires du panel d'entrainement et a été testé sur 42 autres composés polaire, avec une erreur de 17,83%.

Néanmoins ce modèle, comme les autres modèles QSPR, a deux inconvénients majeurs en pratique. Le premier est que parmi les paramètres nécessaires pour calculer la constante diélectrique, il est nécessaire de connaitre le moment dipolaire du composé que ce soit par la mesure ou via un calcul abinitio, ce qui est problématique dès lors qu'il y a plusieurs conformères. Il n'est donc pas possible de calculer la constante diélectrique d'un composé à partir de la seule connaissance de sa structure chimique. Deuxièmement, les erreurs augmentent pour des composés ayant une constante diélectrique supérieure à 30, d'autant plus que le modèle n'a été appliqué à aucune molécule dont la constante diélectrique est supérieure à 50, ce qui laisse présager des erreurs très importantes. Or pour les électrolytes, ce sont justement de telles molécules qui sont intéressantes.

3.2.2 Approche physique

Plusieurs théories pour déterminer la constante diélectrique ont été développées au cours de la première moitié du 20^{ème} siècle, en se basant sur l'équation de Clausius-Mossotti, à commencer par celle de Debye [57], intégrant la polarisation d'orientation :

$$\frac{\epsilon_{r} - 1}{\epsilon_{r} + 2} = \frac{N_{A}}{3\epsilon_{0}V_{m}} \times \left(\alpha + \frac{\mu^{2}}{3k_{B}T}\right)$$

Équation 35 : Debye

Cette équation n'est cependant pas la plus rigoureuse [54] et Onsager [67] a proposé en 1936 une théorie qui améliore l'équation précédente :

$$\frac{(\epsilon_{\rm r} - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_{\rm r} + \epsilon_{\infty})}{\epsilon_{\rm r}(\epsilon_{\infty} + 2)^2} \times V_{\rm m} = \frac{N_{\rm A}}{3\epsilon_{\rm 0}} \times \frac{\mu^2}{3k_{\rm B}T}$$
Equation 36 : Onsager

 ε_{∞} correspond à la constante diélectrique à fréquence infinie et peut être liée à l'indice de réfraction via la relation de Maxwell [68] :

$$\epsilon_{\infty} = n_D{}^2$$
 Équation 37 : Relation de Maxwell pour ϵ_{\approx}

Cette théorie ne prend cependant pas en compte les interactions intermoléculaires et ne s'applique donc qu'aux fluides dipolaires sans interactions intermoléculaires. En parallèle, Kirkwood [69] fut le premier à développer une théorie prenant en compte ces interactions :

$$\frac{(\epsilon_{r} - 1)(2\epsilon_{r} + 1)}{9\epsilon_{r}} \times V_{m} = \frac{N_{A}}{3\epsilon_{0}} \times \left(\alpha + \frac{g\mu^{2}}{3k_{B}T}\right)$$

Équation 38 : Kirkwood

Le facteur « g » a été introduit par Kirkwood et représente l'effet des interactions intermoléculaires sur la constante diélectrique. Ce facteur « g » sera appelé par la suite le facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich car quelques années plus tard, Fröhlich [68], [70] a développé une théorie plus générale, englobant celle de Kirkwood et d'Onsager, dont le résultat est l'équation suivante :

$$\frac{(\epsilon_{r} - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_{r} + \epsilon_{\infty})}{\epsilon_{r}(\epsilon_{\infty} + 2)^{2}} \times V_{m} = \frac{N_{A}}{3\epsilon_{0}} \times \frac{g\mu^{2}}{3k_{B}T}$$

Équation 39 : Fröhlich

Cette équation, dite de Kirkwood-Fröhlich ou Kirkwood-Fröhlich-Onsager, est identique à celle d'Onsager si ce n'est le facteur « g ». L'équation de Kirkwood-Fröhlich est une approche physique de la prédiction de la constante diélectrique, si les composantes de l'équation sont connues.

Ces composantes sont l'indice de réfraction $n_D (\varepsilon_{\infty} = n_D^2)$, le volume molaire V_m , le moment dipolaire de la molécule μ et le facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich « g ». Parmi ces paramètres, l'équation de Lorentz-Lorenz (Équation 31 page 38) permet de faire le lien entre indice de réfraction n_D avec la réfractivité molaire R_m et le volume molaire V_m . Il faut donc prédire R_m , V_m , g et μ pour pouvoir calculer la constante diélectrique avec cette équation.

Cette équation permet donc en principe un calcul théorique de la constante diélectrique, à l'aide de simulations moléculaires et de calculs ab initio pour déterminer ces quatre paramètres. Une alternative consiste à déterminer les valeurs des paramètres de l'équation de Kirkwood-Fröhlich, à l'aide de modèles prédictifs se présentant sous forme d'équations analytiques ajustées sur des données expérimentales, comme décrit ci-dessous.

3.2.3 Approche semi-empirique

3.2.3.1 Volume molaire

Le volume molaire d'un composé correspond à sa masse molaire divisée par sa densité, il s'agit autrement dit du volume qu'occupe une mole de molécules. La masse molaire des atomes étant connue, connaitre le volume molaire revient à connaitre la densité du composé, une donnée essentielle des liquides.

Son influence sur la constante diélectrique se remarque principalement dans le cas de molécules dipolaires, et donc pour la polarisation d'orientation. En effet, plus le volume molaire est élevé, plus la constante diélectrique est faible, le volume molaire divisant le moment dipolaire au carré dans l'équation de Kirkwood-Fröhlich. D'un point de vue physique, plus le volume molaire sera élevé, moins il y a de molécules par unité de volume, et donc d'autant moins de moments dipolaires à s'opposer au champ électrique.

Cette propriété étant essentielle dans de nombreux domaines, ne serait-ce que pour calculer la densité d'un matériau, elle a fait l'objet de nombreux modèles prédictifs se basant sur des contributions atomiques, mais encore limités en précision ou alors restreints au niveau de leur domaine d'applicabilité (en ce qui concerne les méthodes de groupes notamment) [71].

Cette approche via des modèles de contributions atomiques est cependant cohérente avec le fait qu'il s'agit d'une propriété qui croit avec la taille de la molécule. En effet, le volume molaire d'une molécule est lié au volume de Van der Waals des atomes composant ladite molécule mais aussi au « vide », l'espace interstitiel, qui se situe entre les molécules. Si le volume d'une molécule peut donc être considéré comme une somme de contributions des volumes de chaque atome, se baser uniquement sur la nature chimique des atomes n'est pas suffisant.

3.2.3.2 Réfractivité molaire

La réfractivité molaire représente la polarisabilité électronique d'une mole de molécule et est déterminée expérimentalement via l'indice de réfraction expérimental et l'équation de Lorentz-Lorenz. L'influence de l'indice de réfraction sur la constante diélectrique se remarque principalement lorsque le moment dipolaire du composé est nul ou quasi-nul, comme les alcanes par exemple. De plus, la réfractivité molaire est une propriété, en lien avec la taille des molécules et donc le nombre d'atomes, tout comme le volume molaire. Ainsi si des modèles QSPR ont été développés pour la réfractivité molaire et l'indice de réfraction [72], [73], les modèles les plus pertinents et les plus fiables sont les modèles de contributions atomiques, moins empiriques. La publication de Miller [74] retrace l'ensemble des modèles utilisés pour prédire la polarisabilité d'une molécule, modèles qui se basent en général sur l'ensemble des atomes de la molécule, en prenant en compte leur hybridation. Cette publication présente aussi d'autres modèles notamment les groupes de Vogel. Celui-ci se base sur un modèle de groupes tels CH₃ ou C=O, ce qui lui permet de prendre en compte l'hybridation des atomes, de manière implicite.

Pour finir, ces modèles se sont basés sur des bases de données faibles (quelques centaines de valeurs), limitant leur domaine d'application. Le modèle de Bosque & Sales [75] (2002), est un modèle plus simple que les précédents, puisqu'il ne se base que sur la formule brute, autrement dit seulement sur la composition chimique, amélioré par la suite par Zefirov [76] avec la prise en compte des ordres de liaisons. D'autres modèles prennent aussi en compte l'hybridation ou des groupes particuliers comme NO₂ [77], [78].

Le modèle de référence est le modèle de Wildman & Crippen [79]. Celui-ci est donc utilisé par plusieurs logiciels comme RDKit [80]. Il s'agit d'un modèle de contribution atomique, avec 68 types d'atomes, optimisé sur 3412 molécules et qui différencie un grand nombre de types d'atomes selon les voisins et le type de liaisons. En effet, la prise en compte de l'environnement des atomes permet une prédiction améliorée de la réfractivité molaire [81].

Pour ce modèle, le plus précis en moyenne, les nombreux paramètres laissent craindre de grandes erreurs pour des groupes peu fréquents, dont les paramètres associés ne sont pas moyennés de manière effective. De plus, aucune justification ne vient appuyer cette distinction entre tous ces types d'atomes. Ce modèle est malgré tout le seul présentant peu de limitations en termes de type d'atomes (large domaine d'applicabilité).

3.2.3.3 Facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich

Le facteur de Kirkwood-Fröhlich « g » permet de prendre en compte les effets des interactions intermoléculaires sur la constante diélectrique. En effet, pour la polarisation d'orientation, prendre en compte une molécule isolée n'est pas suffisant : il faut considérer qu'une molécule est entourée d'autres molécules, comme indiqué sur la figure suivante :





A partir du moment dipolaire μ_g de cet ensemble de molécule, constituée d'une molécule centrale (considérée comme fixe) entourée d'autres molécules dans un rayon déterminé, le facteur « g » peut être défini grâce à la formule suivante [82] :

$$g = \frac{\left(\vec{\mu}.\,\vec{\mu_g}\right)_{moyenne}}{\mu^2}$$

Équation 40 : Définition du facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich

La moyenne de cette formule permet de prendre en compte le fait que les molécules peuvent s'orienter de bien des manières. Le facteur « g » est donc un paramètre statistique qui moyenne toutes les orientations possibles des molécules voisines. Si les orientations des molécules voisines par rapport à la molécule centrale sont totalement aléatoires (chaos moléculaire), le g est égal à 1. En revanche, si les interactions intermoléculaires de la molécule centrale entravent sur les rotations libres des molécules voisines, le g peut être supérieur ou inférieur à 1. Pour représenter l'influence de ces orientations, le g peut aussi être défini via la formule suivante [82] :

$g = 1 + N_{voisins} (cos(\theta))_{movenne}$

Équation 41 : Autre manière de calculer le facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich

Avec N_{voisins}, le nombre de molécules voisines avec la molécule centrale et θ l'angle entre les moments dipolaires de la molécule centrale et de la molécule voisine considérée. Le 1 de cette formule représente le moment dipolaire de la molécule centrale tandis que la seconde partie représente le moment dipolaire de l'ensemble des molécules. Par exemple, dans le cas simple, où N_{voisins} = 1, deux situations sont possibles [83], comme l'illustre la figure suivante :





Dans le cas de l'acide acétique, les molécules ont tendance à former un dimère associé par des liaisons hydrogènes : il s'agit d'une association antiparallèle. Dans ce cas, θ est égal à 180°, ce qui donne g = 0. En effet, ce dimère a un moment dipolaire nul, ce qui implique qu'il ne peut pas subir de polarisation d'orientation. Pour le HCN, les liaisons hydrogènes ont tendance à aligner les moments dipolaires : il s'agit d'une association parallèle. Dans ce cas, θ est donc égal à 0°, ce qui donne g = 2. En effet, les liaisons hydrogènes entravent certes les rotations libres mais en alignant les moments dipolaires, ce qui renforce la polarisation d'orientation (réduction du chaos moléculaire). Les exemples précédents concernaient seulement le cas simplifié d'une molécule centrale avec une seule molécule voisine. Dans les faits, une molécule exerce une influence sur plusieurs molécules voisines et c'est pourquoi HCN a un g de 3,51 (20 °C) (μ = 2,985 D [58]). De plus, les exemples précédents ne signifient pas que tous les HCN vont former des associations parallèles et tous les acides acétiques vont former des associations antiparallèles : les deux peuvent se produire pour un même composé. Ainsi le g étant une moyenne de ces associations, l'acide acétique a un g d'une valeur expérimentale de 0,60 (20 °C) (μ = 1,70 D [58]). Un g inférieur à 1 signifie donc que les molécules forment majoritairement des associations parallèles tandis qu'un g supérieur à 1 signifie que les molécules forment majoritairement des associations parallèles.

Les interactions les plus importantes pour g sont les liaisons hydrogènes mais toutes les interactions intermoléculaires ont une influence, notamment dans le cas de molécules avec un moment dipolaire élevé, comme les carbonates cycliques. En effet, un moment dipolaire élevé peut impliquer que les molécules possèdent des zones plus ou moins riches en électrons (et donc plus ou moins chargées positivement ou négativement) comme c'est le cas pour le carbonate d'éthylène avec un g de 1,67 (40 °C) (μ = 4,9 D [58]). Ces moments dipolaires peuvent donc avoir une tendance naturelle à s'aligner ou s'opposer selon la localisation des zones chargées sur la molécule.

Diverses méthodes existent donc pour calculer g dans la littérature [84]–[89] sans que celles-ci soient concluantes pour l'ensemble des molécules (spécifiques à des familles). D'autres méthodes nécessitent des simulations numériques (dynamique moléculaire par exemple) pour déterminer le moment dipolaire d'un ensemble de molécules μ_g et donc en déduire g.

3.2.3.4 Moment dipolaire

La méthode la plus rapide pour calculer le moment dipolaire μ est un modèle additif [90], mais sa précision reste limitée, notamment par rapport à un calcul ab-initio, sur une conformation 3D d'une molécule isolée. Néanmoins, même s'il s'agit de calculer le moment dipolaire d'une molécule seule, il faut prendre en compte les différentes conformations que celle-ci peut adopter. En phase gazeuse, la probabilité d'existence de chaque conformation peut être déterminée grâce à la distribution de Boltzmann :

 $P_i = \frac{e^{-E_i/k_BT}}{\sum_j e^{-E_j/k_BT}}$ Équation 42 : Distribution de Boltzmann

Où P_i correspond à la probabilité d'existence de la conformation i et E_i est l'énergie de la conformation i. Cependant cette formule n'est plus valable dès lors qu'il s'agit d'une phase condensée comme un liquide. En effet, en phase gazeuse, les interactions intermoléculaires sont négligeables, ce qui n'est plus le cas pour un liquide. Par exemple, pour le 1,2-dichloroéthane ou le 1,2-dibromoéthane, la conformation trans, avec $\mu = 0$, est la plus stable car de plus faible énergie que la conformation gauche, avec $\mu > 0$, et devrait donc être la conformation prépondérante. Néanmoins, la constante diélectrique de 10,4 du 1,2-dichloroéthane est bien plus élevée que celle d'un alcane (environ 2) qui sont des composés où $\mu = 0$. Ce qui indique que la conformation gauche a une forte probabilité d'existence, qui ne s'explique pas à partir de la distribution de Boltzmann.

Pour pouvoir prendre en compte ces phénomènes, il est nécessaire d'effectuer le calcul sur un plus grand nombre de molécules, en prenant en compte les différentes conformations qu'elles peuvent adopter entre elles, ce qui permet de prendre aussi en compte les interactions intermoléculaires.

Dès lors, il est plus intéressant de calculer directement le moment dipolaire d'un ensemble de molécules μ_g , en plus du moment dipolaire de la molécule centrale μ . Néanmoins, il faut réaliser un grand nombre de calcul sur un ensemble de molécules, afin d'obtenir une moyenne correcte pour μ_g et donc un g μ^2 correct. Il faut notamment connaitre les conformations adoptées par cet ensemble de molécules.

Une manière de procéder est la méthode QCE (« Quantum Cluster Equilibration ») [91], [92], méthode développée pour les phases liquides pour déterminer les conformations de chaque ensemble à l'équilibre, à température et pression déterminées. La limitation de cette méthode est son besoin de calculer les nombreuses conformations possibles, afin de déterminer et classer les plus probables par la suite. Elle se base néanmoins sur des calculs ab-initio et représente donc bien les interactions intermoléculaires au sein d'un liquide. Cette modélisation d'un liquide est donc intéressante, si le but recherché est de déterminer avec précision la constante diélectrique, mais n'est pas utilisable si le but est de comparer un grand nombre de composés.

La dynamique moléculaire peut aussi être employée afin de modéliser le comportement d'un grand nombre de molécules et de calculer le moment dipolaire μ_g de plusieurs ensembles de molécules. Le problème de la dynamique moléculaire classique est sa précision vis-à-vis du moment dipolaire. En effet, les champs de force actuels ne le permettent pas pour toutes les molécules, avec toutes les interactions intermoléculaires possibles, comme testé avec le logiciel GROMACS [93].

Chapitre 4 : Constante diélectrique d'un solvant pur

Etant donné les limitations des modèles actuels pour l'évaluation de la constante diélectrique, passés en revue dans le chapitre précédent, le développement d'une nouvelle méthode pour calculer la constante diélectrique est nécessaire dans le but d'améliorer la précision de la prédiction, mais aussi surtout d'étendre la plage de validité pour des constantes diélectriques supérieures à 50. Pour ce faire, l'approche semi-empirique basée sur l'équation de Kirkwood-Fröhlich est la plus prometteuse :

$$\frac{(\epsilon_r - n_D^2)(2\epsilon_r + n_D^2)}{\epsilon_r(n_D^2 + 2)^2} = \frac{N_A}{9\epsilon_0 k_B T} \times \frac{g\mu^2}{V_m}$$

Équation 43 : Kirkwood-Fröhlich avec $\epsilon_{\infty} = n_D^2$ (relation de Maxwell)

Parmi les données d'entrée de cette équation, l'indice de réfraction peut être calculé via l'équation de Lorentz-Lorenz :

$$\frac{{n_D}^2-1}{{n_D}^2+2}=\frac{R_m}{V_m}$$
 Équation 44 : Lorentz-Lorenz en unité CGS

Compte-tenu de ces équations, quatre paramètres sont nécessaires pour prédire la constante diélectrique via l'équation de Kirkwood-Fröhlich : le volume molaire V_m, la réfractivité molaire R_m, le moment dipolaire μ et le facteur de corrélation g. Parmi ces quatre paramètres, V_m et R_m peuvent d'ores et déjà être calculés à partir de la formule développée des molécules, grâce aux modèles prédictifs disponibles dans la littérature. La précision de ces modèles peut toutefois être améliorée. En ce qui concerne les deux paramètres restant g et μ , il est envisageable de les estimer indépendamment, mais il peut paraître plus simple d'évaluer directement g μ^2 à partir de sa définition :

$$g\mu^2 = \left(\vec{\mu}. \, \vec{\mu_g}\right)_{moyenn}$$

Équation 45 : Définition du facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich

Pour ce travail, le choix a donc été fait de ne pas considérer g et μ séparément, mais comme un seul paramètre, g μ^2 qui a été dénommé comme le « paramètre d'orientation », puisque c'est lui qui quantifie la polarisation d'orientation.

De plus, si les précédents modèles additifs pour la constante diélectrique étaient inadaptés, d'un point de vue physique, ce n'est pas forcément le cas pour $g\mu^2$. En effet, il est intéressant de noter que le paramètre $g\mu^2$ est lié au moment dipolaire et aux interactions intermoléculaires, qui sont dans les deux cas dus à la présence d'un ou plusieurs groupes polaires sur la chaine carbonée. La prédiction du $g\mu^2$ peut donc être envisagée, via un modèle additif. Afin d'établir ce modèle, il est nécessaire d'évaluer le $g\mu^2$ expérimental à partir de la constante diélectrique expérimentale, via l'équation de Kirkwood-Fröhlich. La base de données de constantes diélectriques expérimentales utilisée provient des trois volumes de « Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures » [94]–[96], dont sont notamment tirées les valeurs présentes dans le Handbook [58]. A cette base de données, ont été rajoutées d'autres molécules de la famille des carbonates, sulfones et nitriles [2], des solvants d'électrolytes, peu représentés. L'ensemble des constantes diélectriques de ces bases de données ont été mesurées pour des composés à l'état liquide mais dont la température de mesure n'est pas forcément la température ambiante. Ainsi, cette étude se restreint aux températures comprises entre -50 °C à 100 °C (soit 25 °C ±75).

Pour pouvoir calculer le $g\mu^2$ expérimental, il faut connaitre le volume molaire et l'indice de réfraction le plus précisément possible. Ainsi, il apparait nécessaire dans un premier temps de développer de nouvelles méthodes pour la prédiction de la réfractivité et du volume molaire. Le comportement de la réfractivité molaire vis-à-vis de la structure moléculaire étant très proche de celui du volume molaire, la méthode développée dans cette étude sera commune aux deux propriétés, et a pour but d'améliorer la précision des modèles mais aussi de réduire l'empirisme de la méthode, dans le choix et le nombre des paramètres.

4.1 Calcul du volume molaire et de la réfractivité molaire

Cette partie présente succinctement les modèles prédictifs du volume molaire et de la réfractivité molaire pour des composés liquides. Ces modèles sont des modèles additifs, issus d'une décomposition des molécules en fragments géométriques, selon la procédure décrite ci-dessous. De plus amples détails sont disponibles dans nos articles référencés [71], [97].

4.1.1 Méthode : les fragments géométriques

Les fragments géométriques ont été introduits par Beaucamp, afin de prédire la densité des cristaux [98], [99]. Ils consistent en une division de la molécule en différents types d'atomes (les hydrogènes sont implicites) selon :

- 1. Le numéro atomique de l'atome k, noté Z_k
- 2. Le nombre de voisins (la coordinance) de l'atome k, noté nk
- 3. Le nombre d'hydrogènes voisins de l'atome k parmi les nk voisins, noté nHk

La figure suivante illustre cette décomposition en fragments géométriques de l'éthyl méthyl de carbonate :



Figure 25 : Décomposition de l'éthyl méthyl de carbonate en fragments géométriques Zk, nk, nHk

Comme visible sur cet exemple, un intérêt de cette décomposition est d'éviter toute ambiguïté, l'hybridation des atomes ou l'ordre des liaisons (simple/double/triple) n'étant pas pris en compte. Un autre intérêt de cette décomposition est de distinguer les hydrogènes des autres atomes, ce qui permet de prendre en compte leur effet spécifique. La contribution d'un hydrogène au volume molaire est donc comptée dans la contribution de l'atome auquel il est lié.

Cette décomposition a déjà démontré sa précision pour prédire le volume molaire de cristaux par rapport aux méthodes classiques. Le volume molaire des liquides et des cristaux est bien sûr différent mais reste similaire au sens où il s'agit de phases condensées. Il est donc possible de réappliquer cette méthode aux liquides, sachant que les valeurs des contributions des fragments sont différentes entre un liquide et un cristal. Le modèle du volume molaire V_m est de la forme suivante :

$$V_{\rm m} = \sum_{\rm k} v(Z_{\rm k}, n_{\rm k}, nH_{\rm k}) + V_{\rm r}$$

Équation 46 : Modèle prédictif pour le volume molaire

 $v(Z_k, n_k, nH_k)$ est la contribution volumique du fragment géométrique k et V_r est la correction liée à la présence de cycles, telle qu'introduite par Beaucamp pour le volume des cristaux, qui se calcule selon l'équation suivante :

$$V_r = n_{<5}V_{<5} + n_5V_5 + n_6V_6 + n_{>6}V_{>6} + n_aV_a$$

Équation 47 : Calcul de la correction V_r pour le volume molaire

Avec $n_{<5}$, n_5 , n_6 , $n_{>6}$ le nombre de cycles comptant respectivement moins de cinq atomes, cinq atomes, six atomes ou plus de six atomes, $V_{<5}$, V_5 , V_6 , $V_{>6}$ étant les contributions correspondantes. Pour finir, n_a est le nombre de cycles aromatiques parmi les précédents, et V_a est la contribution correspondante.

Pour la réfractivité molaire, les résultats du modèle de Crippen indiquent qu'une prise en compte du voisinage des atomes est nécessaire. Les hydrogènes constituent une grande partie du voisinage des atomes, ce qui permet aux fragments géométriques une prise en compte du voisinage. Le modèle de la réfractivité molaire R_m se présente donc sous la forme suivante :

$$R_{m} = \sum_{k} r(Z_{k}, n_{k}, nH_{k}, Ar_{k})$$

Équation 48 : Modèle prédictif pour la réfractivité molaire

r(Z_k, n_k, nH_k, Ar_k) est la contribution à la réfractivité du fragment géométrique k, avec Ar_k un critère supplémentaire, précisant s'il s'agit d'un atome appartenant à un cycle aromatique ou non. En effet, contrairement au volume molaire, la présence ou non de cycle au sein d'une molécule n'est pas censée avoir une influence sur la réfractivité d'une molécule, à l'exception des cycles aromatiques. Cette différence provient de la délocalisation des électrons des atomes appartenant à un cycle aromatique, ce qui implique une polarisabilité différente des atomes aromatiques par rapport aux atomes aliphatique. Le modèle de Crippen prend d'ailleurs en compte cette aromaticité des atomes, avec des contributions différentes entre un atome aliphatique et un atome aromatique.

Les contributions du volume molaire v(Z_k, n_k, nH_k), de la réfractivité molaire r(Z_k, n_k, nH_k, Ar_k) et des différents termes de la correction V_r sont déterminées via une régression multilinéaire. Cette régression minimise l'erreur quadratique moyenne (RMSE pour « root-mean-square error »), effectuée à l'aide de la bibliothèque « Statsmodel » [100], entre les valeurs prédites via les équations précédentes et les valeurs expérimentales des molécules composant un panel d'entrainement. Le modèle ainsi obtenu est ensuite testé sur des molécules composant un panel de test, dont les valeurs expérimentales sont connues, pour vérifier la précision du modèle.

La base de données utilisée pour la densité regroupe 8905 composés, divisée entre un panel d'entrainement de 4743 composés, et un panel de test de 4162 composés. De plus, les molécules de petites tailles (inférieures à quatre atomes) sont toutes dans le panel de test, à cause de leur spécificité (comme HCN ou CS₂) vis-à-vis du volume molaire. Ces données proviennent de la base DIPPR (« Design Institute for Physical PRoperties »), la « Hazardous Substance Data Bank », le catalogue d'Aldrich et d'autres sites web compilant des données de vendeur et de la littérature, dont toutes les données sont fournies dans les informations complémentaires de l'article référencé [71].

La base de données des indices de réfraction a été extraite du site « Tokyo Chemical Industry » (TCI) [101], soit 7243 indices de réfraction expérimentaux. Ces composés ont ensuite été divisés aléatoirement entre le panel d'entrainement de 3622 composés et le panel de test 3621 composés. Les contributions pour le volume molaire sont déterminées en premier et grâce à ce premier modèle, les réfractivités molaires expérimentales sont calculées à partir des indices de réfraction expérimentaux, via l'équation de Lorentz-Lorenz (qui nécessite le volume molaire).

Dans ces panels de molécules, ont été écartés les composés solides ou gazeux (à partir de leurs points de fusion et d'ébullition si disponibles), les sels (liquides ioniques) ainsi que les mélanges de plusieurs composés.

De plus, l'influence de la température n'est pas prise en compte sur ces propriétés, ces modèles ne sont donc valables qu'à température ambiante.

46 fragments géométriques, communs à la base de données des densités et à la base de données des indices de réfraction, ont été observés parmi les molécules de ces bases de données, chacun d'entre eux ayant une contribution volumique v et une contribution à la réfractivité r, disponibles dans le Tableau 7. Le Tableau 8 indique quant à lui les différents termes de la correction V_r. Parmi l'ensemble de ces fragments géométriques, certains sont très peu représentés au sein des bases de données, avec moins d'une dizaine de cas comme N21 (=NH), ce qui limite la validité des valeurs pour ces cas (insuffisance statistique).

Pour les contributions volumiques, il peut sembler étonnant à première vue que certains fragments présentent des contributions volumiques négatives (C40, N30, P40 et S40) ou nulle (C30). Cela est le cas lorsque l'atome central est lié à de nombreux voisins qui ne sont pas des hydrogènes. Ces valeurs négatives (ou nulles) sont donc dues à l'importance du recouvrement interatomique des atomes voisins en position geminale : les valeurs négatives compensent le fait que le recouvrement n'est pas pris en compte explicitement.

Nom	Exemple	v	N _{TR}	r	N _{TR}	N _{TE}
B30	>B-	7,61	13	2,91	21	22
C10	≡C-	14,68	5	2,32	4	3
C20	≡C-/ =C=	9,89	367	4,01	265	267
C21	≡CH	22,77	63	4,58	59	59
C30/C30a	=C<	0,00	3002	3,15/3,48	1257/1436	1228/1495
C31/C31a	=CH-	13,23	2399	4,65/4,46	557/1421	565/1488
C32	=CH ₂	27,17	354	5,38	284	265
C40	>C<	-8,40	696	2,60	552	524
C41	>CH-	4,46	1198	3,48	1080	1095
C42	>CH ₂	16,57	3060	4,60	2535	2544
C43	-CH ₃	29,58	3232	5,74	2602	2612
N10	≡N	14,09	151	1,55	117	108
N20/ N20a	=N-	7,42	382	2,60/2,44	85/188	105/205
N21	=NH	18,14	6	3,55	4	4
N30/ N30a	>N-	-3,08	389	2,89/2,85	312/30	278/32
N31/ N31a	>NH	7,74	203	3,69/3,72	181/7	163/7
N32	-NH ₂	17,81	330	4,60	246	255
010	=0	14,89	1802	1,84	1428	1407
O20/ O20a	>0	6,25	1738	1,55/0,71	1492/40	1455/47
021	-OH	11,78	677	2,51	573	517
F10	-F	17,63	725	1,06	488	466
Si40	>Si<	9,28	254	6,38	200	179
Si41	>SiH-	23,35	21	7,85	14	12
P30	>P=	10,42	30	7,41	17	20
P40	->P=	-1,94	75	4,98	48	55
P41	>PH=	10,06	5	5,41	2	2
S10	=S	25,92	57	10,60	20	35
S20/ S20a	>S	14,90	209	8,22/7,05	111/108	113/79
S21	-SH	26,14	99	8,71	72	59
S30	>S=	5,58	4	7,28	7	6
S40	=>S=	-3,74	75	5,12	72	57
Cl10	-Cl	24,74	785	5,87	507	508
Ge40	>Ge<	9,36	11	8,54	4	3
Ti40	>Ti<	6,09	4	14,66	2	1
Se20/Se20a	>Se	19,00	5	11,53/9,43	2/2	1/2
Br10	-Br	27,52	382	8,44	304	334
Sn40	>Sn<	14,47	19	14,90	5	4
110	-1	35.64	90	13.75	69	58

Tableau 7 : Liste des contributions v et r des fragments géométriques (le a en indice indique que l'atome est aromatique) en cm³.mol⁻¹

Tableau 8 : Liste des corrections volumiques pour les cycles en cm³.mol⁻¹

Nom	Valeur	N _{TR}
V<5	10,89	124
V5	9,41	386
V ₆	6,89	2049
V>6	3,75	42
Va	1,82	1920

4.1.2 Prédiction de la densité

Toutes les densités prédites avec la méthode des fragments géométriques sont en accord avec l'expérimental, comme l'illustre la Figure 27, avec un RMSE (l'erreur quadratique moyenne) de 0,028 g/cm³ pour le panel d'entrainement et le panel de test. Les deux composés avec les erreurs les plus importantes sont le diiodométhane et le tetranitrométhane, avec des densités respectivement sous-estimées de -0,26 g/cm³ (-8%) et surestimées de +0,35 g/cm³ (+22%). Avec une densité de 3,307 g/cm³, le diiodométhane est de loin le fluide le plus dense considéré ici. Le fait que le modèle de fragments géométriques sous-estime sa densité est compréhensible, à cause du recouvrement interatomique inhabituel entre deux atomes d'iode, qui n'est pas pris en compte. Cette explication est de plus supportée par le fait que la seconde densité la plus sous-estimée (de -0,15 g/cm³) est pour le chloroiodométhane, un autre composé avec deux atomes d'halogène en position geminale.

Pour le tetranitrométhane, cela peut être attribué au fait que la surface moléculaire de ces composés est saturée avec des paires électroniques qui se repoussent les unes les autres, ce qui contribue probablement à augmenter le volume molaire (et diminuer la densité). Cependant la base de données contient d'autres composés avec des surfaces riches en électrons, notamment les composés perhalogénés, avec des densités bien mieux prédites que le tetranitrométhane, les erreurs étant inférieures à 0,20 g/cm³ ou 11,5%, à l'exception du 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl trichlorométhyl éther.



Figure 26 : 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl trichlorométhyl éther

Il doit donc exister une autre raison pour que le tetranitrométhane ait une erreur supérieure à 20%. Une autodissociation de ce composé en NO₂⁺ et [C(NO₂)₃]⁻ pourrait expliquer la faible densité qui est observée. Pour vérifier cette hypothèse, le modèle a été appliqué à des composés organiques communs où des autodissociations ont lieu. Une surestimation systématique de la densité est effectivement observée pour ses composés. Cette surestimation est de +7% pour l'acide sulfurique, +8% pour l'acide nitrique, +3% pour le trioxyde de diazote, et de +19% pour le tétraoxyde de diazote (O₂N-NO₂) qui se décompose en 2NO₂[•]. Cela démontre que l'autodissociation de composés instables peut expliquer des surestimations de l'ordre de 20% de la densité des liquides. Le fait que les erreurs soient bien moindres pour les acides forts reflète le fait que les ions H⁺ n'occupent pas un volume significatif dans les liquides, puisqu'il s'agit de protons libres.

Le modèle de fragments géométriques pour la densité est très performant comparé aux autres modèles de la littérature. En effet, il est particulièrement remarquable de constater que le modèle de fragments géométriques est bien plus précis que les modèles QSPR mais aussi plus général que n'importe lequel d'entre eux [71]. A part les modèles QSPR, les modèles additifs de la littérature sont très similaires au modèle de fragment géométrique, si ce n'est une paramétrisation excessive. En effet, un grand nombre de d'incréments volumiques a été introduit pour chaque groupe fonctionnel que comprennent les composés organiques, sans amélioration significative de la précision [71].



Figure 27 : Densité prédite en fonction de la densité expérimentale pour le panel d'entrainement et le panel de test

4.1.3 Prédiction de l'indice de réfraction

Tout comme la densité, une bonne corrélation est obtenue pour l'indice de réfraction, illustrée sur la Figure 29. De plus, le modèle est également précis pour le panel de test, avec un RMSE de 0,0136, ce qui démontre la valeur prédictive du modèle. Cependant, contrairement à la densité, les erreurs les plus importantes pour l'indice de réfraction ne concernent pas des composés spécifiques comme le tetranitrométhane ou le diiodométhane. En effet, l'éthyl pentafluoropropionate (+4%), le 3-diméthylaminoacrolein (-8%), le 1,1,5,5-tetrafluoropentane-2,4-dione (-5%) et le méthoxy poly(éthylène glycol) (-5%) sont des composés dont la structure moléculaire, précisée ci-dessous, est proche d'autres composés ne présentant pas de telles erreurs.



Figure 28 : De gauche à droite : l'éthyl pentafluoropropionate, 3-diméthylaminoacrolein, 1,1,5,5-Tetrafluoropentane-2,4dione et méthoxy poly(éthylène glycol)

Afin de comparer la précision du modèle de fragment géométrique avec celui de Wildman & Crippen [79], ce dernier a été utilisé pour prédire la réfractivité molaire, et donc l'indice de réfraction (grâce au modèle de volume molaire), du panel d'entrainement et du panel de test :

	Nombre de paramètres	RMSE _{Entrainement}	RMSE _{Test}
Fragments géo.	46	0,0140	0,0136
Wildman & Crippen	68	0,0156	0,0145

Tableau 9 : Comparaison du modèle de fragments géométriques avec le modèle de Wildman & Crippen [79]

Quel que soit le panel, les RMSE de Wildman & Crippen sont plus élevés que ceux du modèle de fragments géométriques. De plus, le modèle de fragments géométriques possède un nombre moins élevé de paramètres que le modèle de Wildman & Crippen, ce qui fait du modèle de fragments géométriques un modèle plus précis et plus simple que celui de Wildman & Crippen. Ce modèle permet donc de prendre en compte une partie de l'effet du voisinage des atomes (coordinance et hydrogène), tout en limitant le nombre de paramètres nécessaires. La comparaison avec d'autres modèles, comme celui de Bosque [75], n'est pas possible sur les bases de données utilisées par le modèle de fragments géométriques. En effet, ces modèles n'incluent pas tous les types d'atomes rencontrées dans ces bases de données, comme les atomes de silicium ou de bore. Seul le modèle de Wildman & Crippen est aussi général que celui de fragments géométriques, au sens où il inclut une grande variété d'atomes de natures chimiques différentes.

En conclusion, prenant en compte la ressemblance des schémas additifs du volume molaire et de la réfractivité molaire, la méthode de fragments géométriques apparait comme ayant de nombreux avantages, comparée aux autres méthodes additives, notamment la fiabilité, la généralité, l'interprétabilité, la simplicité et facilité d'utilisation. Le succès de cette approche provient notamment de la décomposition des molécules en fragments, selon des considérations physiques.



Figure 29 : Indice de réfraction prédit en fonction de l'indice de réfraction expérimental pour le panel d'entrainement et le panel de test

4.2 Analyse du gµ² expérimental

Afin de prédire le paramètre $g\mu^2$, une analyse du $g\mu^2$ expérimental selon la structure moléculaire est nécessaire ($g\mu^2$ semi-expérimental en réalité car faisant intervenir des valeurs calculées de V_m et R_m mais qui sera appelé expérimental par commodité et par opposition aux valeurs prédites). Ce paramètre étant lié aux parties polaires de la molécule, le $g\mu^2$ d'un hydrocarbure est quasi-nul, ceux-ci ne possédant pas de moment dipolaire significatif.

4.2.1 Hydrocarbures

La famille des hydrocarbures est la famille qui possède expérimentalement le plus faible $g\mu^2$, en raison d'un moment dipolaire très faible voire nul. La prédiction de la constante diélectrique est donc réalisée pour les hydrocarbures en supposant $g\mu^2 = 0$. L'équation de Kirkwood-Fröhlich se simplifie et la relation $\varepsilon_r = n_D^2$ est obtenue. Ainsi, à partir de l'indice de réfraction prédit via les modèles précédents, les constantes diélectriques des hydrocarbures peuvent être prédites. La Figure 30 représente donc les constantes diélectriques prédites de 190 hydrocarbures en fonction des valeurs expérimentales :



Figure 30 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour les hydrocarbures

Pour les alcanes, le calcul de gµ² à partir de la constante diélectrique mesurée, et des valeurs de V_m et R_m estimées à l'aide des modèles précédents, conduit à des valeurs proches de zéro. En fait, à cause des incertitudes sur les trois données d'entrée, on obtient souvent des valeurs légèrement négatives, notamment pour de petites molécules comme le propane, ce qui est bien entendu aberrant. Les erreurs de prédiction les plus importantes sont observées pour ces petites molécules (8% pour le propane, soit 0,14 d'écart) ou bien pour des températures trop élevées, avec ici le triacontane et le squalane à 100 °C (tous deux avec une formule brute $C_{30}H_{62}$), puisque les modèles du volume molaire et de la réfractivité molaire ne prennent pas en compte l'effet de la température. Cependant l'influence de la température reste faible, avec 0,2 d'écart pour ces deux cas.

Les alcènes (au moins une liaison double) et les dérivés du benzène (au moins un cycle aromatique) ont un gµ² plus élevé que les alcanes : 0,21 D² en moyenne pour 67 alcènes et 0,12 D² en moyenne pour 48 aromatiques, mais aussi de plus fortes disparités au regard de l'écart moyen de ces valeurs par rapport à la moyenne, respectivement 0,22 et 0,13 D². Ces plus fortes disparités que pour les alcanes sont dues au fait que ces composés peuvent avoir un très faible moment dipolaire selon leur symétrie.

Pour les alcènes, ces variations trouvent leurs origines dans les différentes conformations rigides que peuvent adopter ces composés (trans ou cis), la symétrie de la molécule pouvant modifier le moment dipolaire. De la même manière pour les dérivés du benzène, le $g\mu^2$ varie selon la symétrie de la molécule, autrement dit selon la position relative des chaînes carbonées attachées au cycle aromatique, avec par exemple, le 1,2,3-triméthylbenzène et le 1,3,5-triméthylbenzene :



Figure 31 : 1,2,3-Triméthylbenzène et 1,3,5-triméthylbenzène

Ainsi pour les alcènes et les composés dérivés du benzène, le fait de prédire le $g\mu^2$ égal à zéro peut donner lieu à quelques erreurs de prédiction, avec des valeurs sous-estimées par rapport à l'expérimental. Parmi les molécules avec les écarts les plus importants se trouvent ces trois molécules :



Figure 32 : 2-Méhtyl-2-hexène, tetratriacontadiène et 4-ethylstyrène

Pour ces trois cas, leur structure moléculaire ne possédant pas de nuance majeure par rapport aux hydrocarbures similaires, il est possible qu'il s'agisse seulement d'une erreur de mesure expérimentale. Pour l'éthylène (ou éthène de forme H₂C=CH₂), molécule symétrique, il est probable que l'écart vienne de l'erreur sur l'indice de réfraction, comme pour les petits alcanes.

Pour les trois alcynes (au moins une triple liaison), présents parmi nos données (Figure 33), la constante diélectrique est fortement sous-estimée. Il s'agit de plus d'alcynes dont la triple liaison se situe en bout de chaine, ce qui donne -C≡CH à une extrémité. Il s'agit d'un groupement court, rigide et asymétrique avec un moment dipolaire relativement important pour un hydrocarbure.



Figure 33 : Propyne, 1-hexyne et phénylacétylène

Les valeurs des constantes diélectriques des hydrocarbures restant inférieures à 3 (à l'exception du 4ethylstyrène et du propyne), la prédiction reste en accord avec l'expérimental au regard des valeurs observées pour des molécules très polaires comme les amides, dont la constante diélectrique peut atteindre une valeur de 189 à 20 °C pour le N-méthylformamide.

Parmi les familles au $g\mu^2$ faible, se trouvent aussi les silanes qui ont eux-aussi un $g\mu^2$ très proche de zéro (avec une valeur moyenne de 0,12 D² pour trois composés). Cela montre qu'un atome de silicium seul n'a pas d'influence sur le $g\mu^2$ au sein d'une chaine carbonée. Il manque notamment des cas comme >SiH₂ pour le confirmer, puisque pour les silanes, l'atome de silicium est toujours lié à quatre carbones. De même, il faudrait voir aussi ce qui se passe lorsqu'on augmente le nombre d'atomes de silicium au sein d'une chaine carbonée.

Finalement, les molécules symétriques comme la pyrazine doivent aussi avoir un $g\mu^2$ égal à zéro. En fait, les pyrazines ont un $g\mu^2$ semi-expérimental de 0,28 D² en moyenne, valeur physiquement aberrante, due à l'incertitude des modèles du volume et de la réfractivité molaire.

4.2.2 Composés avec un groupe caractéristique

Un composé organique consiste en un squelette relativement non réactif, par exemple une chaine alcane, avec un ou plusieurs groupes fonctionnels. Un groupe fonctionnel est un atome ou regroupement de plusieurs atomes qui a des propriétés chimiques similaires dans tous les composés dans lequel il se trouve. Il définit donc les caractéristiques physiques et chimiques d'une famille de composés organiques [102]. Un groupe caractéristique est un groupe fonctionnel dont au moins un atome est un hétéroatome (ni du carbone, ni de l'hydrogène) [103].

La présence d'un groupe caractéristique sur une chaine carbonée entraine l'apparition d'un moment dipolaire, d'interactions intermoléculaires et donc d'un $g\mu^2$ non nul. De plus, le $g\mu^2$ semble à première vue identique pour tous les composés possédant le même groupe caractéristique. Par exemple, le $g\mu^2$ de l'acétonitrile vaut 12,73 D² (20 °C), celui du propanenitrile vaut 12,87 D² (20 °C) et celui du 2-méthylpropanenitrile vaut 12,85 D² (20 °C). Les groupes caractéristiques peuvent donc sembler suffisants pour décrire le comportement du $g\mu^2$.

Néanmoins, certains nitriles possèdent des $g\mu^2$ très différents des trois exemples précédents comme le HCN avec un $g\mu^2$ de 31,27 D² (20 °C) et le cyanoacétylène (HC=C-C=N) avec un $g\mu^2$ de 24,22 D² (19 °C). En effet, dans le cas du HCN et du cyanoacétylène, ces molécules ont tendances à former des associations parallèles (g >> 1), en raison des liaisons N...H, conduisant à des interactions entre molécules très supérieures à celles rencontrées pour des nitriles classiques comme l'acétonitrile [104], [105]. Le cyanoacétylène et le HCN n'ont cependant pas le même $g\mu^2$, la structure de ces molécules étant similaire mais pas identique. Cette différence implique un moment dipolaire différent mais aussi un g plus faible pour le cyanoacétylène [89].

Le $g\mu^2$ peut aussi changer fortement si un groupe caractéristique est attaché à un cycle aromatique, qui modifie le moment dipolaire et les interactions intermoléculaires par rapport à une chaine, et formant au passage une structure rigide. Par exemple, le bromobenzène, a un $g\mu^2$ très différent de celui du 2-bromobutane :



Figure 34 : 2-Bromobutane, bromobenzène, acétonitrile et benzonitrile

Dans le cas du benzonitrile, s'il n'y a pas de différence significative avec l'acétonitrile, cela est dû au fait qu'il y a une diminution du g du benzonitrile par rapport à l'acétonitrile [106], diminution qui est compensée par une augmentation du moment dipolaire, due au cycle aromatique.

Un autre exemple où la notion de rigidité est importante, est le cas des cycles aromatiques avec plusieurs groupes caractéristiques, comme le o-dibromobenzène, le m-dibromobenzène et le p-dibromobenzène, trois structures rigides avec trois $g\mu^2$ différents :



Figure 35 : Dibromobenzènes et trans/cis-dibromoéthène

Evidemment des groupes caractéristiques liés de part et d'autre d'une double liaison C=C, rigide, ont aussi des $g\mu^2$ différents, comme par exemple le cis-1,2-dibromoéthène et le trans-1,2-dibromoéthène. Une chaine carbonée attachée à un cycle aromatique peut aussi modifier le $g\mu^2$, mais plus légèrement, comme pour les bromotoluènes :



Figure 36 : Bromobenzène et bromotoluènes

Un autre cas de rigidité est celui des cétones, avec l'acétaldéhyde, l'acétone, le 2,3-butanedione et le 2,4-pentanedione, quatre structures rigides différentes :



Figure 37 : Acétaldéhyde, acétone, 2,3-butanedione et 2,4-pentanedione

L'acétaldéhyde a un $g\mu^2$ différent de l'acétone en raison du moment dipolaire mais aussi des interactions intermoléculaires différentes, différence causée par la présence de l'hydrogène sur le carbone sp2. Pour le 2,3-butanedione, celui-ci a un $g\mu^2$ très faible par rapport à l'acétone, puisqu'ici la conformation de la molécule, où les deux cétones sont majoritairement en opposition, est prépondérante, avec donc un moment dipolaire nul. Cependant lorsqu'on éloigne les deux cétones, avec le cas du 2,4-pentanedione, une autre conformation devient prépondérante, celle où les deux cétones sont parallèles, avec donc un fort moment dipolaire et un $g\mu^2$ élevé. Cette conformation avec deux cétones parallèles vient du fait que cette molécule peut former un tautomère [107], une structure semi-rigide, avec un $g\mu^2$ spécifique.

Un dernier point concerne les cycles aliphatiques, comme le bromocyclohexane, sans différence par rapport à une chaine aliphatique, le groupe fonctionnel étant juste attaché au cycle par un carbone sp3. De même pour le cyclopentanecarbonitrile, avec un g μ^2 de 13,02 D² à 20 °C, le groupe est juste rattaché au cycle par un carbone sp3 et n'a pas d'écart avec l'acétonitrile. Néanmoins dans le cas d'un groupe comprenant un carbone sp2, comme une cétone, la contribution à g μ^2 est très différente selon que le groupe appartient à un cycle aliphatique ou à une chaîne :



Figure 38 : 2-Bromobutane, bromocyclohexane, acétone et cyclopentanone

De plus, des variations existent selon la taille du cycle, le cyclobutanone ayant un g μ^2 de 6,08 D² (25 °C) et le cyclododécanone ayant un g μ^2 de 11,77 D² (30 °C). Ces différences sont dues aux différences de moments dipolaires entre petits et grands cycles mais aussi à des différences au niveau des interactions mises en jeu, les petits cycles pouvant plus facilement former des dimères et mettre leurs dipôles en opposition [108].

En définitive, pour le $g\mu^2$, ce qui importe ce sont les parties polaires et rigides de la molécule. Cette notion de rigidité permet de prendre en compte à la fois le fait qu'un groupe polaire rigide se caractérise par un moment dipolaire (une seule conformation) mais aussi par des interactions intermoléculaires spécifiques.

4.2.3 Influence de la température

L'équation de Fröhlich inclut déjà la température de manière explicite, mais cette dernière a aussi une influence implicite sur le $g\mu^2$. En effet, le $g\mu^2$ est un paramètre qui dépend des interactions intermoléculaires, interactions qui sont en général soumises à la température : plus la température est élevée, plus le désordre moléculaire est grand et moins les molécules ont tendance à s'aligner (que ce soit parallèlement ou antiparallèlement). La Figure 39 présente la variation du $g\mu^2$, en valeur absolue pour le premier et en pourcentage pour le second, en fonction de la température pour quelques molécules exemples, par rapport au $g\mu^2$ le plus faible pour chaque composé.



Figure 39: Variations du $g\mu^2$ en valeur absolue à gauche et en pourcentage à droite par rapport à la valeur la plus faible en fonction de la température

Le premier graphique permet d'identifier différents comportements en fonction de la température. Le $g\mu^2$ a un comportement parabolique pour le PC ou supposé parabolique pour l'éthyl méthyl sulfone (EMS). Cela signifie que l'augmentation du désordre moléculaire avec l'augmentation de la température est synonyme d'un changement d'interactions intermoléculaires mais dont l'amplitude est variable entre les associations parallèles et antiparallèles. Tandis que la température augmente, les associations antiparallèles sont les plus déstabilisées (ce sont les plus nombreuses à la base), amenant ainsi à une augmentation du $g\mu^2$ jusqu'à un point où les associations parallèles sont elles aussi très déstabilisées, ramenant alors le g vers 1 (désordre total).

Cependant le second graphique indique que les changements relatifs les plus importants ont lieu pour les composés avec liaisons hydrogènes, à savoir le méthanol et l'acide propanoïque. En effet, le gµ² varie de plus de 10% par rapport à la valeur minimale pour un faible écart de température. La variation est de 14% pour le méthanol tandis que le delta de température est de 45 °C et de 14% aussi pour l'acide propanoïque avec un écart encore plus faible de 20 °C. A l'inverse, la variation n'est que de 7% pour un écart de 70 °C pour l'EMS et de moins de 4% sur une amplitude de 140 °C pour le PC. Ainsi les variations de $g\mu^2$ avec la température ont principalement lieu pour des composés ayant des interactions intermoléculaires fortes. Un cas extrême est le N-méthylformamide, non représenté, qui présente un proton très labile en même temps qu'une polarité très grande, spécifique des amides, et dont les variations excèdent 60% pour un écart de 100 °C. A l'inverse, le GBL, non représenté, présente de très faibles variations avec la température avec un écart de 0,07 D² (ou 0,4%) entre 15 et 25 °C.

Dans le cas des alcools, le $g\mu^2$ décroit avec une augmentation de la température, les associations parallèles étant majoritaires, tandis qu'un comportement inverse est observé pour l'acide propanoïque, avec une majorité d'associations antiparallèles, et donc une augmentation du $g\mu^2$. En résumé, le comportement en fonction de la température de tel ou tel composé est soumis aux interactions spécifiques de ses groupements polaires et semble difficilement prévisible.

Ainsi si on néglige l'expansion thermique du liquide (autrement dit les variations du volume molaire) alors il n'y a pas lieu de considérer nécessairement le rôle de la température sur $g\mu^2$, sauf si ce dernier est très important, comme pour les amides. Néanmoins, dans la base de données utilisée par la suite, la constante diélectrique des amides est mesurée uniquement entre à 19 et 40 °C. Dans ce modèle, $g\mu^2$ est donc supposé constant, ce qui ne permet pas de l'appliquer sans précautions en deçà de 19 °C ou au-delà de 40 °C pour les amides. Il suppose donc que la variation de la constante diélectrique en fonction de la température intervient seulement dans la formule de Kirkwood-Fröhlich.

4.3 Prédiction de la constante diélectrique

Afin de concevoir un modèle prédictif pour le $g\mu^2$, et donc pour la constante diélectrique, la première étape est de définir les fragments polaires, sur lesquels s'appuiera ce modèle.

4.3.1 Définition d'un fragment polaire

Un fragment polaire est similaire à un groupe caractéristique, au sens où il s'agit d'un ensemble d'atomes dont au moins un est un hétéroatome (ni du carbone, ni de l'hydrogène) [103]. Les fragments polaires intègrent cependant plus d'atomes que de simples groupes caractéristiques. En effet, en plus des atomes du groupe caractéristique, sont rajoutés tout autre atome lié de manière « rigide » au groupe caractéristique. Plus précisément, le fragment polaire intègre tout atome jusqu'à un atome de carbone sp3 (inclus dans le fragment) lié à un autre carbone sp3 (exclu du fragment). Ainsi par définition, deux fragments polaires sont toujours séparés par au moins une liaison entre deux carbones sp3. Par exemple, le groupe caractéristique alcool inclus seulement la partie -OH, mais au minimum trois fragments polaires incluent ce groupe caractéristique, le fragment alcool, le fragment phénol et le fragment salicylate (Figure 40).



Figure 40 : 1-Butanol, phénol, 2-méthylphénol et méthyl salicylate et leurs fragments en bleu

Le fragment phénol est composé du groupe OH et de l'ensemble du cycle aromatique puisqu'il n'y a aucun carbone sp3 au sein du cycle. De même, pour le fragment salicylate, qui est aussi composé d'un groupe -COOC- en position ortho du groupe -OH. En effet, un fragment polaire peut être composé de plusieurs groupes caractéristiques si ceux-ci sont liés de manière « rigide ». Cependant, pour les cycles aromatiques, une exception est faite à la définition précédente. Si un carbone sp3 est lié à un cycle aromatique appartenant à un fragment polaire, le carbone sp3 est considéré comme exclu du fragment (approximation issue de l'analyse de la Figure 36), comme pour le 2-méthylphénol.

Pour le cas de cycles aliphatiques, la définition reste la même que pour les chaînes aliphatiques, autrement dit le fragment d'un cycle s'arrête à la première liaison entre deux carbones sp3. Néanmoins, deux cas sont distingués. Le premier est celui du fragment faisant « partie » du cycle. Il s'agit de fragments dont deux atomes ou plus font partie d'un cycle comme le cas des cyclocétones.



Figure 41 : Acétone, cyclopentanone, cyclohexanone et 1,4-cyclohexanedione et leurs fragments en bleu

Dans ce cas, le fragment cyclocétone est considéré comme distinct du fragment cétone. De plus, le fragment cyclocétone ne dépend pas de la taille du cycle. En effet, le fragment s'arrêtant à la première liaison entre deux carbones sp3, les autres atomes du cycle ne sont pas considérés, sauf si un autre groupe caractéristique appartient au cycle (dans ce cas le cycle en lui-même est considéré comme un fragment). Le volume molaire des grands cycles étant très important, l'erreur due à cette simplification sera moindre sur la constante diélectrique, le volume molaire divisant l'erreur sur le g μ^2 . Le fait de ne pas considérer la taille des cycles permet d'éviter une augmentation superflue du nombre de fragments polaires du modèle.

Enfin, le second cas est celui du fragment « attaché » au cycle, comme le bromocyclohexane. Il s'agit d'un fragment qui ne fait pas partie intégrante du cycle : un hétéroatome est relié à un carbone sp3 d'un cycle. Dans ce cas, aucune différence n'est faite par rapport à un fragment « attaché » à une chaine carbonée. Bien entendu si deux hétéroatomes (ou plus) sont attachés à un même cycle, le cycle et les hétéroatomes sont considérés comme un fragment unique, puisque le g μ^2 est amené à changer selon la position relative des fragments attachés.

En définitive, les fragments polaires des molécules sont très simples à obtenir. Le résultat est illustré sur la Figure 42. Dans un premier temps, on brise toutes les liaisons entre deux carbones de coordinance 4 ou bien entre un carbone de coordinance 4 et un carbone aromatique. Parmi les groupes d'atomes obtenus, sont considérés comme des fragments polaires, ceux contenant au moins un hétéroatome différent d'un carbone (les hydrogènes sont considérés comme implicites). Si au sein du fragment, au moins deux atomes sont issus d'un même cycle de la molécule, le fragment est considéré comme « cyclique » et est donc distinct du fragment appartenant à une chaîne, comme c'est le cas pour le fragment Cétone du composé de la Figure 42.



Figure 42 : Décomposition d'une molécule (imaginaire) en fragments polaires

4.3.2 Composés avec un seul fragment polaire

Les composés abordés ici sont constitués d'un seul fragment polaire, autrement dit le $g\mu^2$ de la molécule est égal à celui du fragment.

La valeur du $g\mu^2$ de chaque fragment correspond à la moyenne du $g\mu^2$ expérimental de composés portant uniquement le fragment considéré et appartenant à un panel d'entrainement. Ce modèle est ensuite testé pour des composés appartenant à un panel de test, composés ayant eux aussi un seul fragment polaire. Les différentes molécules de la base de données sont réparties entre ces deux panels, de sorte que le panel d'entrainement contienne un nombre suffisant de molécules pour chaque fragment polaire, et que le panel de test en contienne un minimum pour pouvoir tester le modèle pour chaque fragment. De plus, certains fragments polaires sont uniques, au sens où une seule molécule peut avoir ce fragment, comme par exemple H₂O ou CCl₄. Ces molécules ne sont pas prises en compte dans la base de données ainsi que celles dont l'occurrence des fragments polaire est faible (moins de trois composés), afin d'éviter une trop forte incertitude statistique (bien que leur contribution à gµ² ait été déterminée). Celles qui ne sont pas mesurées entre -50 °C et 100 °C sont aussi exclues (soit 17 molécules), ce qui fait un total de 433 molécules exclues.

Le Tableau 10 résume les 68 fragments identifiés dans la base de données ainsi que leurs $g\mu^2$ et leurs nombres d'occurrences dans le panel d'entrainement (EN) et le panel de test (TE). La base de données apparait comme très hétérogène vis-à-vis de l'occurrence des fragments. Certains fragments sont en effet surreprésentés tandis que d'autres n'apparaissent que sur quelques molécules. Ainsi certains fragments ne sont pas présents dans le panel de test.

Fragment polaire	gµ²	EN	TE	Fragment polaire	gμ²	EN	TE
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	0,28	3	0		4,84	6	3
Pyrazine				Pyridine			
Duriding 1 quide	17,91	3	1		4,10	3	2
				Quinoline			
$R_1 \longrightarrow B \longrightarrow R_3$	0,52	3	4	R_1 R_3 R_4	0,12	3	0
Borate				Silane			
R_2 R_1 R_3 R_4	1,31	5	2	R_1 R_2 R_3 R_4 R_1 R_4	1,78	4	2
Oxysilane				Dioxysilane			
R_2 R_3 R_4 R_1 R_4	2,51	5	2	R_2 R_3 R_3 R_1 R_4	2,74	3	3
Trioxysilane				Tetraoxysilane			
$R_1 \sim 0 \sim R_3$	8,64	10	7		12,74	4	0
Phosphonate				Phosphate			
	15,31	3	1		7,68	3	0
Urea				Carbamate			
F	2,08	4	1		2,19	4	4
Fluoropenzene				Chloropenzene			

Tableau 10 : Valeurs des contributions $g\mu^2$ (D²) pour chaque fragment polaire, ainsi que leurs occurrences dans chaque panel (les R sont des carbones sp3 et « taille » indique que la valeur du $g\mu^2$ ne dépend pas de la taille du cycle)

Bromobenzène	1,91	4	3	Nitrobenzène	15,14	4	1
R ₁ N ^t O ⁻ Nitro	12,68	5	3	R ₁	8,90	3	1
R ₁ Nitrite	5,61	5	3	R ₁ N	8,04	3	2
R ₁ NH ₂ Amine	1,90	15	7	R_1 R_2 N-Amine	1,10	4	3
Aniline	2,26	4	2	N-Aniline	2,69	3	0
R ₃ N R ₁ N,N-Amine	0,49	4	1	R ₁ R ₂ Ether	1,74	9	5
N,N-Aniline	1,99	4	1	Anisole	1,43	5	4
Taille Ether (cycle)	3,13	3	3	Taille Cétone (cycle)	8,27	8	4
R ₁ H Aldéhyde	7,09	5	1	R ₁ Cétone	9,44	12	11
R ₁ O Anhydride	12,28	3	1	R ₁ OH Acide carboxylique	0,78	22	13
R ₁ SH Thiol	2,33	12	4	R ₁ Nitrile	12,13	12	5
R ₁ S ₂ Sulfide	2,55	4	0	R ₁ Carbonate	0,89	3	0





A partir de ces valeurs, déterminées à partir de 414 composés du panel d'entrainement, la constante diélectrique a été prédite pour 196 composés d'un panel de test avec un fragment polaire, dont le résultat est visible sur le graphique de la Figure 44. L'erreur moyenne est de 1,01 (7%) pour le panel d'entrainement et de 1,50 (9%) pour le panel de test. Les molécules suivantes sont des composés ayant les plus importants écarts de prédiction :



Figure 43 : De gauche à droite et de haut en bas : 3-méthylsydnone, 5-méthyl oxazolidine-2-one, i-Butylène carbonate, ipropyl-s-butyl sulfone, oxyde de triheptylphosphine et diméthyl méthyl phosphonate



Figure 44 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour les molécules avec un seul fragment polaire (sauf les monoalcools, les halogènes, les N-formamides et les N-amides)

Parmi les molécules à la constante diélectrique élevée se trouve le 3-méthylsydnone, la constante diélectrique la plus élevée des quatre sydnones du panel d'entrainement mais aussi celui avec l'écart le plus important (37,8) avec l'expérimental. Cet écart peut être causé par une spécificité du fragment, puisqu'il présente une forte polarité du fait de la présence de charges formelles non-nulles sur certains atomes (zwitterion). De même, le 3-butylsydnone a une erreur de 16,7.

Les constantes diélectriques comprises entre 50 et 100 sont observées pour des composés avec des fragments faiblement représentés comme les carbonates cycliques. Il n'est donc pas étonnant d'observer des erreurs importantes pour certaines d'entre elles, comme la 5-méthyl oxazolidine-2-one (erreur de 22,2) pour laquelle le fragment a été défini à partir de seulement trois composés. Parmi les carbonates cycliques, le i-Butylène carbonate se distingue avec une constante diélectrique surestimée de 19,4. Cet écart peut provenir d'interactions intermoléculaires différentes par rapport aux autres carbonates, à cause de la diminution du nombre d'hydrogènes sur le cycle. Néanmoins, il s'agit d'une valeur provenant de l'article de synthèse de Xu [2], et non pas de la base de données « Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixture ». La même remarque peut être faite au sujet des erreurs importantes observées pour les sulfones, avec un maximum d'erreur (21,8) pour le i-propyl-s-butyl sulfone.

Enfin parmi les composés avec une constante diélectrique inférieure à 50, ce qui constitue l'essentiel des cas, seulement quelques molécules ont des écarts importants, en particulier l'oxyde de triheptylphosphine (14,0) et le diméthyl méthyl phosphonate (9,0). Pour ce dernier composé, il est possible qu'il s'agisse d'une spécificité de ce phosphonate, qui est la plus petite molécule de cette famille, ou d'une erreur de mesure. Pour le triheptylphosphine oxide, aucune explication ne peut être avancée, en raison du faible nombre de composés du panel d'entrainement.

A contrario, certaines familles de composés comme les carboxylates présentent une erreur très faible (0,14 en moyenne sur l'ensemble des 77 carboxylates du panel d'entrainement), sans distinction des ramifications de la chaine carbonée ou des températures de mesures.

4.3.2.1 Cas des halogènes, des N-amides et des N-formamides

Pour la plupart des fragments, la chaine carbonée n'a pas d'influence notable sur le $g\mu^2$. Cependant pour six d'entre eux, des variations quantitatives ont lieu, à savoir les fragments fluor, chlore, brome, iode, N-formamide et N-amide. Ces variations apparaissent selon à la position du fragment le long de cette chaine et les ramifications de la chaine carbonée au niveau du fragment, représentées par le nombre d'hydrogènes portés par le carbone sp3 rattaché à l'halogène ou à l'azote. Ces variations sont visibles sur les graphiques de la Figure 45, avec le $g\mu^2$ moyen des fragments selon le nombre d'hydrogènes du carbone R₁ du Tableau 11.

D'après ces graphiques, ces changements sont très importants pour les N-amides, mais ils le sont aussi localement pour les halogènes. A noter cependant que pour les N-formamides, il n'existe qu'un point par cas dans la base de données (N-méthylformamide, N-éthylformamide et N-2-propylformamide). De plus, les cas avec 3 hydrogènes sont forcément uniques pour les halogènes et les N-amides (chlorométhane, bromométhane, iodométane et N-méthylacétamide).

Les droites en pointillés correspondent au $g\mu^2$ prédit grâce à l'équation suivante, dont les valeurs des paramètres A et B se situent dans le Tableau 11 et où N_{hydrogènes} est le nombre d'hydrogènes porté par le carbone sp3 noté R₁ dans ce même tableau :

dans chaque panel									
Fragment	А	В	EN	TE	Fragment	Α	В	EN	TE
R ₁ F	-0,64	3,46	6	0	R ₁ ^{Br}	-1,19	5,97	27	7
R ₁	-1,02	5,83	20	5	R ₁	-0,94	4,88	16	4
Chlore					lode				
	16,90	22,18	3	0		8,12	69,27	10	6
N-Formamide					N-Amide				

$g\mu^2 = A \times N_{hydrogènes} + B$

Équation 49 : Calcul du $g\mu^2$ pour les halogènes, les N-formamides et les N-amides

Tableau 11 : Valeurs de A (D²) et B (D²) pour les halogènes, les N-formamides et les N-amides, ainsi que leurs occurrences dans chaque panel



Figure 45 : $g\mu^2$ expérimental en fonction du nombre d'hydrogènes du carbone R_1

Le paramètre B est calculé en faisant la moyenne des $g\mu^2$ expérimentaux où $N_{hydrogènes} = 0$ pour les halogènes. Pour les N-formamide et les N-amides, B est calculé avec $N_{hydrogènes} = 1$ (pas de cas à $N_{hydrogènes} = 0$) puis ramené à $N_{hydrogènes} = 0$, dès lors que le paramètre A est calculé via une régression linéaire (à l'aide de la bibliothèque « Statsmodel » [100]).

Les fragments fluor et N-formamide ne possèdent pas de représentant dans le panel de test, ce qui limite la validation des valeurs. De plus, pour les quatre autres fragments, ils ne possèdent pas forcément un représentant dans le panel de test pour chaque nombre d'hydrogènes. Par exemple, pour les N-amides, le panel de test ne contient que des cas avec un carbone portant deux hydrogènes, ce qui limite en partie la validation.

Grâce à ces équations, la constante diélectrique de ces composés peut être prédite avec une erreur de 0,2 (3 %) pour les halogènes et de 5,9 (5%) pour les N-formamides et N-amides, en moyenne (panel d'entrainement). Les graphiques de la Figure 46 et de la Figure 47 représentent la constante diélectrique prédite en fonction de la valeur expérimentale, les familles des halogènes et des amides étant dissociées en raison de la différence d'échelle, afin d'offrir une meilleure lisibilité.

La différence de ces six fragments par rapport aux autres, avec cette variation importante du $g\mu^2$ selon le squelette carboné, peut être due à des modifications du moment dipolaire dans le cas des halogènes. En effet, les halogènes sont des atomes particulièrement polarisables, ce qui donne un moment dipolaire important s'ils sont attachés à une chaine carbonée, malgré le fait qu'il ne s'agisse que d'un atome. Dans le cas des N-formamides et des N-amides, il est raisonnable de supposer que ces différences sont dues à de très fortes interactions entre molécules, en raison de séparations des charges entre l'atome d'azote et d'oxygène. Néanmoins, le lien entre ces changements et l'atome de carbone R₁ n'est pas bien établi.

Quoi qu'il en soit, la position d'un halogène sur une chaîne carbonée affecte le moment dipolaire du groupe caractéristique et/ou ses interactions avec les molécules voisines, le manque de données ne permettant pas de confirmer l'un ou l'autre. Néanmoins, au sein de la famille des halogènes et au sein de la famille N-formamide/N-amide, les pentes (paramètres A) ont le même signe, ce qui semble indiquer un même phénomène de chacune des familles. De plus, la similitude des résultats entre N-amides et N-formamides renforce la confiance que l'on peut avoir dans les paramètres associés au fragment N-formamide, qui pouvaient à priori sembler douteux du fait du faible nombre de données à partir desquelles ils ont été obtenus.

De plus, les valeurs de $g\mu^2$ pour les sydnones pourrait aussi être liées à la structure de la chaine carbonée, comme pour les amides, afin d'améliorer la précision du modèle pour ce fragment. Cependant les sydnones sont des fragments cycliques, où deux chaines carbonées peuvent être attachées. Les sydnones de la base de données étant au nombre de quatre, il n'y a pas assez de cas pour identifier à quelle chaine carbonée se référer pour le nombre d'hydrogènes.


Figure 46 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour les halogènes



Figure 47 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour les N-amides et Nformamides

En ce qui concerne les N,N-amides et N,N-formamides, ils ne possèdent pas d'hydrogènes sur l'atome d'azote, ce qui réduit fortement les interactions intermoléculaires [89]. Ainsi, le $g\mu^2$ de chacun de ces deux fragments est relativement constant et n'a donc pas besoin de faire l'objet d'une corrélation avec la chaine carbonée. Leurs valeurs de $g\mu^2$ sont donc directement reportées dans le Tableau 10.

Pour les cas où l'atome d'azote porte deux hydrogènes (-NH₂), il existe seulement un cas possible avec un fragment formamide : la molécule justement appelée formamide. Pour les amides avec NH₂, la base de données n'en contient que deux (l'acétamide et 2,2-diméthylpropanamide). Ces molécules présentent de fortes disparités au niveau de leur gµ², comme les N-amides, mais leur faible nombre ne permet pas d'établir un lien avec la chaine carbonée (il en faudrait au moins trois comme pour les N-formamides).

4.3.2.2 Cas des monoalcools

Un autre cas où la chaine carbonée a une influence notable sur le $g\mu^2$ est celui du fragment alcool (R₁-OH), un fragment avec de fortes interactions intermoléculaires, dues aux liaisons hydrogènes. Il existe en effet des variations de ces interactions selon l'environnement du fragment OH et donc des erreurs de prédiction importants, comme l'illustre la Figure 48, présentant les résultats obtenus pour les 104 monoalcools du panel de test.

Le panel d'entrainement ne contient que les six molécules suivantes : le méthanol, l'éthanol, le 1propanol, le 2-propanol, le 1-butanol et le 2-butanol. Tous les autres alcools sont situés dans le panel de test, pour des raisons qui seront détaillées ci-après.





La constante diélectrique des alcools est surestimée pour la plupart des molécules du panel de test. Ce fragment ayant de fortes interactions intermoléculaires, le fait d'avoir négligé la température pourrait avoir une influence. Néanmoins, les erreurs de prédiction ne sont pas spécifiques aux quelques constantes diélectriques mesurées à une température différente de l'ambiante, les erreurs les plus importantes sont observées pour des constantes diélectriques mesurées à 25 °C, ce qui n'est donc pas dû à la température.

Ces surestimations sont dues à des variations des interactions intermoléculaires, à cause d'une plus grande influence de la chaîne carbonée, que dans le cas des autres fragments. En effet, dans le cas des alcools, g est plutôt supérieur à 1 (jusqu'à 3 pour le méthanol), les molécules ont donc plutôt tendance à être alignées. Cependant selon l'environnement direct du groupement OH, des variations importantes du gµ² expérimental sont observées, visibles sur le graphique suivant.



Figure 49 : Modification du $g\mu^2$ pour les monoalcools selon la longueur de la chaine carbonée et la position du groupement le long de la chaîne carbonée

- Le premier effet visible est pour les alcools terminaux (position 1), où quand la longueur de la chaîne devient trop élevée, le gμ² diminue. Le moment dipolaire μ est toujours sensiblement le même, à l'exception des premiers alcools (méthanol et éthanol), donc ce qui diminue est le facteur de corrélation g. Ainsi il existe une différence entre les chaînes longues et les chaînes courtes comme l'avaient relevé Liu & Rowley [66].
- 2. Le second effet est la variation selon la position du fragment alcool le long de la chaîne. En effet, le gμ² diminue de façon importante (jusqu'à un facteur 4). Une telle variation ne peut s'expliquer par le moment dipolaire à lui seul, mais bien par le facteur de corrélation g. Selon son environnement, le groupement OH n'a pas les mêmes interactions avec ses voisins, causant cette diminution [82], [83].
- 3. Un dernier effet, non représenté, est justement lié à cette notion d'environnement du fragment alcool et est d'ailleurs causé par la même raison que le second. Lorsqu'un groupement OH se trouve à proximité d'une ramification, le gµ² chute et plus cette ramification est lointaine, moins il y aura de variation, et plus elle sera proche, plus elle se fera ressentir. Le 2-méthyl-1-propanol et le 2-méthyl-2-propanol sont un exemple de cet effet.



Figure 50 : 2-Méthyl-1-propanol et 2-méthyl-2-propanol

Ainsi, dans le cas des alcools, son environnement (position, ramification, etc.) devrait être pris en compte, car l'environnement du groupe OH est susceptible d'entraver la formation de liaisons hydrogènes et/ou de modifier moment dipolaire. De plus, ces variations ne sont pas corrélées avec le nombre d'hydrogènes du carbone lié au OH, contrairement à ce qui a été observé pour les halogènes, les N-formamides et les N-amides.

Pour les composés présentant un groupe alcool attaché à un cycle, l'erreur est aussi dépendante de la taille du cycle et des ramifications. Par exemple, pour la taille, le cyclopentanol a un $g\mu^2$ de 9,05 D² (15 °C), le cyclohexanol a un $g\mu^2$ de 9,09 D² (20 °C) mais le cycloheptanol a un $g\mu^2$ de 8,07 D² (20 °C). Pour les ramifications, leur influence est aussi dépendante de leur position, avec par exemple le cis-3-méthylcyclohexanol, le cis-4-méthylcyclohexanol et le cis-2-méthylcyclohexanol :



Figure 51 : Cyclohexanols

Ici, un groupe CH_3 en position ortho par rapport au groupe OH entraîne une diminution très forte de $g\mu^2$, tandis que ce même groupe en position meta ou para entraîne une diminution beaucoup plus faible.

Pour le fragment phénol (cycle aromatique lié à OH), similaire au fragment alcool par ses interactions intermoléculaires, le $g\mu^2$ diminue aussi lorsque le groupe OH est en position ortho par rapport à un CH₃ ou une chaine carbonée, avec par exemple, le 2-méthylphénol, le 3-méthylphénol et le 4-méthylphénol :



Dans le cas d'un cycle aromatique proche de OH (mais non lié à OH), sa présence fait aussi diminuer le $g\mu^2$ par rapport à un alcool « classique », comme pour le benzeneméthanol qui a un $g\mu^2$ de 5,55 D² (30 °C).

La moyenne du g μ^2 des phénols du panel d'entrainement étant de 3,49 D² et leurs volumes étant importants (présence du cycle aromatique), les erreurs pour la constante diélectrique sont plus faibles que celles des alcools. En effet, dans l'équation de Kirkwood-Fröhlich, le volume molaire intervient principalement au dénominateur du g μ^2 et permet donc diminuer l'impact de l'erreur de g μ^2 sur ϵ_r .

De fortes variations de $g\mu^2$ sont également observées pour les acides, qui ont également de fortes liaisons hydrogènes. Néanmoins, à l'exception de l'acide acétique ($\epsilon_r = 6,2 a 20 °C$), tous les acides ont une constante diélectrique inférieure à 3,5. Cela implique que les variations du $g\mu^2$ induites par l'environnement ne se ressentent quasiment pas. Pour les molécules avec un fragment salicylate, qui possèdent un groupe OH, aucun d'entre eux ne possède un CH₃ en position ortho du OH au sein de la base de données, bien que l'on puisse supposer des variations de $g\mu^2$ semblables à celles des phénols.

4.3.3 Composés avec plusieurs fragments polaires

Dans le cas des molécules avec plusieurs fragments, leur nombre a une influence sur le $g\mu^2$, comme illustré sur le graphique suivant, pour les glymes (de formule générique H₃CO[CH₂CH₂O]_nCH₃), qui ont plusieurs fragments éthers (>O) toujours séparés par deux carbones (une liaison C-C) :



Figure 53 : Evolution des valeurs expérimentales de la constante diélectrique (en noir) et du $g\mu^2$ (en blanc) selon le nombre de groupes éthers à 20 °C (excepté le diméthyl éther à 15 °C)

Pour ces éthers, le g μ^2 semble augmenter quasi-linéairement avec le nombre de fragments, passant de 2,00 D² pour le diméthyle d'éther, à 8,72 D² pour le tetraglyme avec cinq éthers. Cependant la constante diélectrique varie moins fortement, passant de 6,18 à 7,68. En effet, le g μ^2 est divisé par le volume molaire dans l'équation de Kirkwood-Fröhlich. Le volume augmentant avec la taille de la molécule, l'augmentation du g μ^2 est compensée partiellement par l'augmentation du volume.

Dans le cas de molécules avec deux fragments chlores séparés par une seule liaison (comme le 1,2dichloroéthane), s'il existe quelques disparités, le $g\mu^2$ expérimental vaut en moyenne 4,31 D². Dans ce cas, les molécules peuvent adopter différentes conformations vis-à-vis des chlores, dont une apolaire (μ = 0) plus stable donc plus représentative, lorsque les deux chlores sont en opposition [109]. Ces différentes conformations sont dues aux interactions intramoléculaires entre les deux chlores, mais aussi intermoléculaires, selon l'influence des molécules environnantes. Cependant lorsque l'éloignement augmente (le nombre de liaisons entre les fragments), les interactions intramoléculaires sont moins fortes et les molécules obtiennent davantage de liberté : la proportion de molécules adoptant une conformation apolaire diminue et donc le $g\mu^2$ augmente, comme illustré par les deux graphiques suivants (en noir) :



Figure 54 : gµ² expérimental (en noir) et gµ² prédit (en blanc) en fonction du nombre de liaisons entre deux fragments

Ainsi le $g\mu^2$ augmente avec l'éloignement jusqu'à arriver à un plateau où celui-ci devient constant peu importe l'éloignement des chlores, la molécule étant totalement libre dans ses conformations. A noter que le cas de deux chlores sur un même atome de carbone n'apparait pas ici, puisqu'il s'agit d'une structure rigide. Afin de représenter ce comportement semi-additif, l'équation suivante a été introduite :

$$g\mu^2 = \sum_i^N [g\mu^2_i \times (1+\delta_i)]$$



 $g\mu^2_i$ est le $g\mu^2$ du fragment polaire i, avec N le nombre total de fragments polaires de la molécule considérée et avec δ_i pour représenter les effets des fragments polaires j, voisins du fragment polaire i :

$$\delta_{i} = \frac{T_{i}}{N-1} \sum_{j \neq i}^{N} e^{\frac{-(t_{ij}-1)}{1,7}}$$

Équation 51 : Calcul du paramètre δ_i

Ce δ_i est obtenu comme le produit d'un paramètre T_i par la moyenne de e^{-(tij-1)/1,7} (la valeur de 1,7 sera expliquée par la suite) sur les N – 1 fragments voisins, où t_{ij} est le nombre de nombre de liaisons consécutives entre les deux fragments. Ainsi si les deux fragments sont éloignés d'une liaison, δ_i est égal à T_i. Et grâce à l'exponentielle, plus les fragments sont éloignés, plus la correction est faible, jusqu'à atteindre zéro. De plus, T_i est un paramètre propre à chaque fragment polaire : si T_i est négatif le gµ²_i a tendance à être affaibli par les fragments proches et s'il est positif, à être augmenté. Les différentes valeurs de T_i sont disponibles dans le tableau suivant.

Fragment	Ti	EN	Fragment	Ti	EN
R ₁ NH ₂ Amine	0,41	2	R ₁ SH Thiol	-0,41	3
$R_{1} \underbrace{\overset{O}{\underset{O}{\overset{N^{+}}{\overbrace{O^{-}}}}}}_{N \text{ Nitrate}}$	-0,05	5	R ₁ Carboxylate	-0,22	20
R ₁ Nitrile	0,03	7	R ₁ R ₂ Ether	-0,10	2
R ₁ Cl Chlore	-0,50	12	R ₁ Br Brome	-0,73	19
R ₁ OH Acide	1,59*	2	R ₁ R ₂ Cétone	-0,12*	3
R ₁ OH Alcool	-0,35	17			

Tableau 12 : Valeur des paramètres correctifs T_i, ainsi que le nombre de composés du panel d'entrainement (EN) utilisés (deux fragments identiques sauf * : déterminés pour des composés avec un fragment carboxylate)

Les points blancs du graphique précédent correspondent donc au $g\mu^2$ prédit via ces paramètres et les équations précédentes. Si les valeurs prédites ne sont pas égales à celle du plateau, cela est dû au fait que deux chlores très éloignés ont un $g\mu^2$ expérimental d'environ 6,86 D². Or la valeur prédite de deux fragments chlores (avec N_H = 2) sans correction, est de 7,58 D² et quand la distance est très grande, il n'y a plus de corrections. Ainsi les valeurs à grande distance, correspondent à la somme de deux fragments chlores, ce qui surestime légèrement la valeur des dichlores. Idem pour les dibromes dont la valeur de deux bromes (N_H = 2) est de 7,18 D² et la valeur expérimentale au niveau du plateau est de 6,36 D². Cette surestimation reste cependant de l'ordre de 0,8 pour la constante diélectrique.

Ces valeurs de T_i ont été déterminées via une régression multilinéaire (à l'aide de la bibliothèque « Statsmodel » [100]) sur un panel d'entrainement (pour rappel, les $g\mu^2_i$ ont été définis au préalable). La particularité de ce panel est qu'il est constitué uniquement de molécules avec deux fragments polaires identiques : dichlores, dibromes, etc. Cela permet d'assurer qu'il n'y a pas d'interférence entre les T_i des fragments calculés, à deux exceptions près : le fragment cétone et le fragment acide. Ces deux fragments ont été déterminés à partir de molécules contenant un fragment carboxylate et un fragment cétone ou acide, par absence de cas avec deux fragments identiques. Afin de tester la pertinence des termes correctifs δ_i , ce modèle a été appliqué ensuite aux composés non-utilisés pour la détermination des paramètres T_i, qui comportent tous au moins soit deux fragments polaires distincts, soit trois fragments polaires identiques.

Parmi les valeurs de T_i, celle des acides se distingue, celle-ci étant très supérieure aux autres. En effet, si les acides ont tendances à former des associations antiparallèles, cela n'est plus forcément le cas en présence d'un autre fragment, notamment si celui présente un accepteur de liaisons hydrogènes comme c'est le cas pour les carboxylates (C=O). Les associations parallèles augmentent et les associations antiparallèles diminuent ce qui implique une forte augmentation du gµ² représentée par cette valeur corrective.

Les dichlores et les dibromes font par ailleurs partie des molécules ayant deux fragments les plus courants dans la base de données. En effet, dans le panel d'entrainement, très peu de molécules possèdent un grand nombre de fragments si ce n'est les alcools, les chlores, les bromes, les carboxylates et les éthers. Les autres n'ont que quelques représentants, au moins deux, et sont donc plus sujets à caution que les premiers. Au total, 11 paramètres correctifs seulement ont pu être déterminés sur les 74 fragments polaires que compte le modèle, la base de données n'étant constituée que de 92 molécules avec deux fragments identiques (panel d'entrainement)

Enfin la valeur de 1,7 dans l'exponentielle e^{-(tij-1)/1,7} de l'équation précédente a été déterminée via une optimisation, de sorte que le RMSE (l'erreur quadratique moyenne) du panel d'entrainement soit minimal, comme illustré par le graphique suivant, sachant que les valeurs de T_i sont recalculées pour chaque valeur τ dans e^{-(tij-1)/ τ}:



Figure 55 : Valeur du RMSE en fonction de la valeur de τ

Dans le cas des composés avec plusieurs fragments, la constante diélectrique a été prédite via cette méthode pour 96 composés (panel de test), dont le résultat est visible le graphique de la Figure 56. L'écart moyen est de 1,2 (9%) pour le panel d'entrainement et de 3,4 (24%) pour le panel de test. Les molécules du panel d'entrainement sont pour rappel constituées de deux fragments identiques, à l'exception de cinq d'entre elles, tandis que le panel de test est composé de molécules avec deux fragments différents, ou de trois fragments ou plus (identiques et différents).



Figure 56 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour les molécules avec au moins deux fragment polaires

Les constantes diélectriques des composés de la base de données pour ces différents cas, sont comprises entre 1 et 60, mais les principales erreurs ont lieu pour des constantes diélectriques supérieures à 20. Les trois erreurs les plus importantes sont pour des composés très riches en OH, à savoir le xylitol (+26,6 à 20 °C), le sorbitol (+25,5 à 80 °C) et le glucoheptitol (+51,3 à 20 °C).



Figure 57 : Xylitol, sorbitol et glucoheptitol

Ces trois composés possèdent respectivement cinq, six et sept OH, ce qui pourrait indiquer que le nombre élevé de OH explique ces surestimations. Néanmoins, le glycérol et le 1,2,6-hexanetriol ne sont surestimés que de 2,1 (20 °C) et 4,9 (12 °C), alors qu'ils possèdent trois OH, un nombre plus faible, mais qui devrait en toute logique causer de plus fortes erreurs si le nombre de OH était en cause.



Figure 58 : Glycérol et 1,2,6-hexanetriol

Au sein des diols (deux fragments alcool) du panel d'entrainement, l'erreur la plus importante est pour le 1,2-éthanediol (éthylène glycol) mais dont la constante diélectrique est sous-estimée de 5,2 (20 °C). Ainsi l'explication des erreurs importantes pour le xylitol, le sorbitol et le glucoheptitol trouvent ses origines dans la surestimation des monoalcools de la partie 4.3.2.2. En effet, pour un monoalcool, le $g\mu^2$ est fortement surestimé selon la position du fragment alcool et la longueur de la chaîne carbonée.

Néanmoins, dans le panel de test, d'autres composés possèdent un ou plusieurs fragments alcools mais qui ne font pas l'objet de surestimations importantes pour deux raisons. La première est que le ou les fragments alcools sont en bout de chaîne (position 1) : la surestimation du $g\mu^2$ est plus faible que dans le cas où la position du fragment varie le long de la chaîne. La seconde est que cette faible surestimation du $g\mu^2$ est en général pondérée par un volume molaire important (puisque la chaine est longue), ce qui diminue la surestimation sur le $g\mu^2$.

Ainsi, la surestimation du xylitol, du sorbitol et du glucoheptitol est due à la surestimation des monoalcools selon la position du fragment OH. Le glycérol n'est pas impacté puisque les fragments OH sont en position 1 et 2 d'une chaîne de trois carbones (pas de surestimations des monoalcools). La constante diélectrique calculée pour le 1,2,6-hexanetriol est faiblement surestimé à cause de la faible surestimation du g μ^2 d'un fragment alcool en position 2 d'une chaine de six carbones. Contrairement au sorbitol et au glucoheptitol, pour le xylitol, la surestimation du g μ^2 des monoalcools n'explique pas totalement une telle surestimation. Ces surestimations peuvent donc aussi être dues aux changements d'interactions intermoléculaires, comme pour le glycérol 1-acétate, composé d'un fragment ester et de deux fragments alcools, avec une sous-estimation de 8,9 (-31 °C).



Figure 59 : glycérol 1-acetate, acide 3-hydroxybutanoïque et acide 3-hydroxypropanoïque

Un autre composé dont la valeur est sous-estimée en présence d'un fragment alcool est l'acide 3hydroxybutanoïque qui est sous-estimé de 14,8 (23 °C), idem pour l'acide 3-hydroxypropanoïque (non indiqué sur le graphique), sous-estimé de 9,5 (23 °C). Les valeurs des autres acides avec un alcool le sont aussi, mais leur volume plus important diminue l'erreur pour la constante diélectrique (erreur inférieure à 3,0). Ainsi, dans le cas d'un alcool et d'un acide, les nouvelles liaisons hydrogènes peuvent modifier drastiquement les interactions intermoléculaires [110], ce qui peut amener à d'importantes erreurs.

D'autres erreurs importantes ont lieu pour des composés avec deux fragments chlores, notamment le dichloroéthyl éther avec une sous-estimation de 10,3 (20 °C). Néanmoins, un composé voisin le bis(3-chloro-1-propyl) éther n'a qu'une surestimation de 0,1 (20 °C), ce qui peut signifier que cette sous-estimation est liée à une interaction spécifique entre les chlores et l'éther qui ne se produit que s'ils sont proches.



Parmi les autres écarts importants, se trouvent deux autres composés avec au moins un fragment chlore, le clonitrate (3-Chloro-1,2-propanediol dinitrate) avec une surestimation de 10,2 (20 °C) et le 1,3-dichloro-2-propanyl nitrate (non indiqué sur le graphique) avec une surestimation de 7,1 (20 °C).



Figure 61 : 1,3-Dichloro-2-propanyl nitrate, clonitrate (3-Chloro-1,2-propanediol dinitrate)et nitroglycérine

Ces deux composés comportent au moins un fragment nitrate. Or la nitroglycérine qui comporte trois fragments nitrates est elle aussi surestimée de 14,9 (20 °C). Ainsi les trois molécules avec au moins un fragment nitrate font l'objet d'une surestimation importante, ce qui laisse présager que ce n'est pas le fragment chlore la cause de l'incertitude pour le clonitrate et le 1,3-dichloro-2-propanyl nitrate mais le fragment nitrate. Il s'agit pourtant d'un paramètre T_i qui a été entrainé sur cinq dinitrates mais ces derniers présentent des divergences au niveau du g μ^2 . Ce qui fait que la constante diélectrique prédite présente une erreur moyenne de 4,24 pour ces cinq composés. Il peut s'agir d'un comportement spécifique aux nitrates, avec de plus fortes interactions avec d'autres fragments.

Enfin le cas des dinitriles, avec le butanedinitrile dont la valeur est sous-estimée de 8,1 (55 °C), et le pentanedinitrile dont la valeur est surestimée de 8,5 (20 °C).



Figure 62 : Butanedinitrile, pentanedinitrile et méthoxyproprionitrile

Les autres dinitriles sont aussi surestimés mais le volume diminue l'erreur par rapport au pentanedinitrile. Ces écarts proviennent du fait que tous les dinitriles ont un gµ² d'environ 21,4 D² (20-25 °C), tous sauf le butanedinitrile qui a un gµ² de 29,43 D² (55 °C). Or la somme de deux fragments nitriles sans correction est de 24,26 D². Ainsi le paramètre T_i devrait être positif pour le butanedinitrile et négatif pour les autres nitriles. Or dans le modèle développé, la correction ne peut pas changer de signe, seule l'amplitude change avec l'éloignement des fragments (via l'exponentielle e^{-(tij-1)/1,7}). La correction du modèle est faiblement positive, avec T_i = +0,03, soit le meilleur compromis pour les nitriles. Cette spécificité des nitriles se ressent aussi sur le méthoxyproprionitrile, avec une sousestimation de 11,1 (25 °C).

4.4 Synthèse

La figure suivante résume l'approche employée pour le calcul de la constante diélectrique ε_r d'un composé pur à l'état liquide (l'influence de la température n'est pas prise en compte hormis dans l'équation de Kirkwood-Fröhlich).



Figure 63 : Synthèse de la méthode pour le calcul de la constante diélectrique d'un solvant pur

Le graphique suivant indique quant à lui la constante diélectrique prédite en fonction de l'expérimental pour les 594 composés des panels d'entrainement et les 418 composés des panels de test (les hydrocarbures ne sont pas inclus) :



Figure 64 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour l'ensemble de la base de données (hors hydrocarbures)

Globalement, les écarts les plus importants observés sont pour les monoalcools et polyalcools. En pratique, ces incertitudes au niveau des constantes diélectriques estimées pour les alcools ne posent pas de problème dans le contexte de la recherche de solvants pour sels de lithium, étant donné que seuls des solvants aprotiques sont envisageables [111], [112].

De plus, contrairement à la plupart des modèles QSPR de la littérature [61]–[66], notre modèle n'a besoin d'aucune donnée expérimentale comme le moment dipolaire ou le paramètre de solubilité. Cette limite justifie en partie le faible nombre de composés que Liu & Rowley ont utilisé afin d'établir leur modèle, comme indiqué dans le tableau suivant :

	Liu & Rowley		Notre modèle	
Paramètres expérimentaux	4 (μ, A _{vdw} , δ et n _D)		0	
Paramètres de structure chimique	9 groupes fonctionnels		74 fragments polaires	
	EN	TE	EN	TE
Nombre de composés	519	42	594	418
Erreur absolue moyenne	17,28%	17,83%	6,87%	32,15%
				(12,71%*)

Tableau 13 : Comparaison du modèle de fragments polaires avec le modèle de Liu & Rowley pour le panel d'entrainement(EN) et le panel de test (TE) de chacun des modèles (* : hors monoalcools et polyalcools)

Bien que le modèle de Liu & Rowley se base essentiellement sur quatre paramètres expérimentaux, des paramètres de structure chimique se basant sur certains groupes polaires ont été introduits, notamment une différenciation entre les alcools courts (C<5) et les autres. A contrario, le modèle de fragments polaires ne se base sur aucune donnée expérimentale mais utilise 74 fragments polaires, avec chacun deux paramètres : $g\mu^{2}_{i}$ et T_i (avec seulement 11 valeurs déterminées pour T_i par manque de données).

La précision du modèle de fragments polaires est donc meilleure, notamment si les monoalcools et polyalcools sont exclus de la base de données. Dans ce cas, l'erreur de 12,71% du panel de test, supérieure par rapport à celle du panel d'entrainement, est principalement due aux composés avec plusieurs fragments polaires. De plus, ce modèle a pu être entrainé et testé sur plus du double des valeurs expérimentales de Liu & Rowley. Au niveau de la précision, il faudrait donc re-tester le modèle de Liu & Rowley sur la base de données utilisée pour le modèle de fragments polaires, mais d'une part cela nécessite des données expérimentales, et d'autre part leur modèle n'est pas validé pour des constantes diélectriques supérieures à 50.

La meilleure précision de la méthode développée par rapport aux modèles QSPR trouve son origine dans l'utilisation de l'équation de Kirkwood-Fröhlich. En effet, les modèles QSPR sont totalement empiriques et s'appuient sur un grand nombre de descripteurs moléculaires. Grâce à cette équation, ce modèle s'appuie sur trois paramètres physiques, qui eux sont déterminés de manière empirique. Il s'agit donc d'un modèle semi-empirique au sens où il inclut des considérations physiques. Il possède cependant l'inconvénient qu'il faut déterminer le gµ²_i pour chaque fragment polaire et qu'il existe potentiellement un très grand nombre de fragments polaires. En effet, 433 molécules ont été exclues dont la moitié pour cause de fragments trop spécifiques, comme les o-/m-/pdibromobenzènes. Un axe d'amélioration est donc un modèle qui éviterait l'introduction de paramètres spécifiques à chaque fragment. Pour ce faire, il pourrait être possible de calculer la contribution à gµ² d'un fragment à partir de sa nature chimique et/ou de ses propriétés, notamment sa charge partielle, son moment dipolaire, etc. Cela nécessite toutefois au préalable de choisir une méthode permettant de décomposer ces propriétés moléculaires en contributions propres aux fragments. Des descripteurs moléculaires pour les interactions pourraient être les accepteurs/donneurs de liaisons hydrogènes, notamment pour les alcools, qui sont les fragments générant les plus fortes erreurs, mais aussi pour le paramètre de correction T_i.

En effet, ce paramètre T_i ne dépend pour l'instant que de la nature du fragment i, mais il faudrait que ce paramètre dépende de l'ensemble des fragments, pour prendre en compte par exemple la relation particulière entre un fragment alcool et un fragment acide, observée pour l'acide 3-hydroxybutanoïque. Pour établir un tel modèle, il est nécessaire d'avoir une plus grande base de données, avec des cas les plus variés possibles (différents fragments sur une même molécule).

Pour finir, l'ensemble des modèles développés au cours de ce travail ont été intégrés dans des scripts informatiques (en langage Python), permettant une utilisation efficace par les expérimentateurs du CEA Le Ripault via un logiciel :

SMILES =	C10C(=0)0C1C	Parcourir
Température (°C) =	20	
Masse molaire =	102.03 g/mol	
Masse volumique =	1.1673 g/cm3	
Indice de réfraction =	1.4155	
Constante diélectrique =	70.38	
Calculer		Quitter

Figure 65 : Capture d'écran du logiciel

Conclusion

Au cours de ce travail, un modèle a été développé en vue de permettre l'estimation de la conductivité d'électrolytes à base de $LiPF_6$ en solution dans un mélange de solvants, à partir de leur composition et de données propres aux composants du solvant, à savoir, pour chacun d'eux :

- Viscosité ;
- Constante diélectrique ;
- Valeur de la conductivité maximale du composant après ajout de LiPF₆;
- Concentration en sel correspondant à cette conductivité maximale.

Toutes ces données d'entrées peuvent être déterminées expérimentalement par des mesures sur le composé pur et après dissolution de LiPF₆. Nos données expérimentales ont permis de vérifier que 97% des conductivités prédites se situent à ±2 mS.cm⁻¹ des conductivités expérimentales, pour 140 mélanges de solvants à base de carbonates, gamma-butyrolactone et éthyl méthyl sulfone. En permettant d'estimer la conductivité de n'importe quel électrolyte obtenu par le mélange de ces composés, ce modèle permet une détermination immédiate de la composition optimale, et donc une réduction importante du volume de mesures à effectuer.

De plus, comme toutes ces données d'entrée sont relatives à des molécules, elles peuvent en principe être calculées à partir des formules chimiques correspondantes grâce à des modèles prédictifs. De tels modèles sont disponibles pour la viscosité. La mise au point d'outils comparables pour la conductivité maximale et la concentration en sel correspondante nécessiterait au préalable de compiler un grand nombre de données de conductivité.

Finalement, pour la constante diélectrique, et en dépit de données disponibles en quantité considérable, seulement une poignée de modèles sont recensés, avec d'importantes erreurs de prédictions. Ces modèles sont de plus validés exclusivement pour des composés dont la constante diélectrique est inférieure à 50, alors que la recherche dans le domaine des électrolytes nécessite de faire appel à des composés très polaires, dont la constante diélectrique peut atteindre 90, comme le carbonate d'éthylène.

Afin de disposer d'une procédure applicable à ce type de composé et d'améliorer la fiabilité générale des estimations, il est suggéré dans ce travail de calculer la constante diélectrique à l'aide de l'équation de Kirkwood-Fröhlich, dont les données d'entrée sont les trois propriétés suivantes du composé :

- Son volume molaire ;
- Son indice de réfraction ;
- Son paramètre d'orientation (qui quantifie la polarisation d'orientation).

Le problème de la détermination de la constante diélectrique se ramène donc à l'évaluation de ces trois grandeurs. Au cours de ce travail, la méthode employée a consisté à développer un modèle additif pour chacune de ces propriétés.

Pour le volume molaire et l'indice de réfraction, nous avons ainsi obtenu des modèles dont la précision est plus élevée que celle obtenue à l'aide des méthodes de la littérature. Les propriétés calculées à l'aide de ces modèles pour le volume molaire, l'indice de réfraction et le paramètre d'orientation permettent en définitive d'estimer la constante diélectrique de nouveaux composés avec une prévision accrue par rapport à la littérature. De plus, la procédure a pu être validée pour des composés ayant une constante diélectrique de quasiment 200. Ces très bons résultats sont notamment dus au fait que les modèles de la littérature sont totalement empiriques, tandis que l'équation de Kirkwood-Fröhlich permet une approche plus physique.

Malgré un domaine d'applicabilité explicitement limité à certaines structures chimiques du fait des fragments nécessaires à l'évaluation du paramètre d'orientation, le modèle présenté dans ce mémoire pour la constante diélectrique a pu être appliqué à 190 hydrocarbures et 1012 composés polaires, contrairement aux modèles de la littérature validés sur des quantités de données plus restreintes. Etendre le domaine d'applicabilité de ce modèle impliquerait de s'affranchir de la nature chimique précise des fragments, par exemple en modélisant la contribution de chacun d'entre eux en fonction de leurs principales caractéristiques : charge partielle, moment dipolaire, etc. Idéalement, il faudrait aussi établir une dépendance en température du g μ^2 , afin de mieux prédire les modifications de la constante diélectrique dans le cas d'une batterie en fonctionnement.

Table des figures

Figure 1 : Cage de solvatation du lithium constituée de quatre molécules de carbonate de propylène (Pe	C),
permettant ainsi la dissociation du sel LiPF6 (échelle non respectée)	11
Figure 2 : Conductivité ionique à 25 °C du LiPF $_6$ dans du PC en fonction de la molalité [14]	12
Figure 3 : Produit de Walden à 25 °C pour du LiPF $_6$ dans du PC en fonction de la concentration molaire [14] $_$.	13
Figure 4 : Conductivité maximale de LiPF $_6$ à température ambiante en fonction de la composition du mélang	зe
PC+DEC [22]	14
Figure 5 : Cage de solvatation du lithium constituée de quatre molécules de PC, entourée de molécules de DI	ΞC
(échelle non respectée)	15
Figure 6 : Conductivité à 25 °C du LiPF6 dans du PC en fonction de la molalité (points blancs) ; Conductivité à 25	°C
calculée avec l'équation de Casteel-Amis (courbe)	18
Figure 7 : m _{max} à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC	22
Figure 8 : D _m à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC	22
Figure 9 : x _{max} à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC	23
Figure 10 : D_x à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC Z	23
Figure 11 : K de l'Équation 16 en fonction de la température pour différents solvants	<u>2</u> 4
Figure 12 : K de l'Équation 17 en fonction de la température pour différents solvants	25
Figure 13 : K de l'Équation 18 en fonction de la température pour différents solvants	25
Figure 14 : K de l'Équation 18 à température ambiante en fonction de la composition d'un mélange PC+DEC _ 2	26
Figure 15 : Conductivité expérimentale (points) en fonction de la molalité LiPF ₆ dans du PC selon deux sourc	es
différentes ([20] en noir et [22] en blanc), les courbes étant celles de Casteel-Amis	27
Figure 16 : Représentation de σ_{max} , m_{max} , a et b de LiPF ₆ dans du PC en fonction de la température, avec en no	oir
les valeurs déterminées à partir des mesures de la référence [20] et en blanc celles de la référence [22]	28
Figure 17 : Conductivité expérimentale (points) en fonction de la molalité LiPF $_6$ dans du PC à différent	es
températures, les courbes étant celles de Casteel-Amis	<u>29</u>
Figure 18 : Représentation des équations de Casteel-Amis complète et simplifiée (en pointillés) pour différen	ts
solvants à température ambiante	31
Figure 19 : Résumé de la méthode employée pour prédire la conductivité σ d'électrolytes polysolvants pour u	пе
molalité m de LiPF ₆	33
Figure 20 : Conductivité prédite en fonction de la conductivité expérimentale pour 1 M de LiPF $_6$ à températu	re
ambiante, dans des mélanges de solvants issus du tableau précédent ; Les points blancs sont des mélanges i	ne
contenant ni de l'EC ni de l'EMS tandis que les points bleus sont les mélanges contenant soit de l'EC, soit de l'EN	IS,
soit les deux	35
Figure 21 : Illustration d'un atome en l'absence d'un champ électrique à gauche et en présence d'un chan	ιр
électrique à droite (échelle non respectée)	37
Figure 22 : Molécule de carbonate d'éthylène avec un moment dipolaire permanent μ , se polarisant en présen	се
d'un champ électrique	39
Figure 23 : Représentation schématique du moment dipolaire d'un ensemble de molécules de carbona	te
d'éthylène	43
Figure 24 : Exemple de deux situations avec une seule molécule voisine, avec l'acide acétique en haut et HCN e	en
bas	14
Figure 25 : Décomposition de l'éthyl méthyl de carbonate en fragments géométriques Z _k , n _k , nH _k	48
Figure 26 : 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl trichlorométhyl éther	52

Figure 27 : Densité prédite en fonction de la densité expérimentale pour le panel d'entrainement et le pane test	el de 53
Figure 28 : De gauche à droite : l'éthyl pentafluoropropionate, 3-diméthylaminoacrolein, 1,1 Tetrafluoropentane-2,4-dione et méthoxy poly(éthylène glycol)	-5,5- 54
Figure 29 : Indice de réfraction prédit en fonction de l'indice de réfraction expérimental pour le p	— banel
d'entrainement et le panel de test	55
Figure 30 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pou	r les
hydrocarbures	56
Figure 31 : 1,2,3-Triméthylbenzène et 1,3,5-triméthylbenzène	57
Figure 32 : 2-Méhtyl-2-hexène, tetratriacontiène et 4-ethylstyrène	_ 57
Figure 33 : Propyne, 1-hexyne et phénylacétylène	57
Figure 34 : 2-Bromobutane, bromobenzène, acétonitrile et benzonitrile	59
Figure 35 : Dibromobenzènes et trans/cis-dibromoéthène	59
Figure 36 : Bromobenzène et bromotoluènes	59
Figure 37 : Acétaldéhyde, acétone, 2,3-butanedione et 2,4-pentanedione	60
Figure 38 : 2-Bromobutane, bromocyclohexane, acétone et cyclopentanone	60
Figure 39: Variations du $g\mu^2$ en valeur absolue en haut et en pourcentage en bas par rapport à la valeur la	plus
faible en fonction de la température	61
Figure 40 : 1-Butanol, phénol, 2-méthylphénol et méthyl salicylate et leurs fragments en bleu	63
Figure 41 : Acétone, cyclopentanone, cyclohexanone et 1,4-cyclohexanedione et leurs fragments en bleu	_ 63
Figure 42 : Décomposition d'une molécule (imaginaire) en fragments polaires	64
Figure 43 : De gauche à droite et de haut en bas : 3-méthylsydnone, 5-méthyl oxazolidine-2-one, i-Buty	vlène
carbonate, i-propyl-s-butyl sulfone, oxyde de triheptylphosphine et diméthyl méthyl phosphonate	68
Figure 44 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pou	ır les
molécules avec un seul fragment polaire (sauf les monoalcools, les halogènes, les N-formamides et les N-am	ides)
	69
Figure 45 : gμ² expérimental en fonction du nombre d'hydrogènes du carbone R₁	_ 71
Figure 46 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pou	r les
halogènes	_ 73
Figure 47 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour le	?s N-
amides et N-formamides	_ 73
Figure 48 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pou	r les
monoalcools	74
Figure 49 : Modification du $g\mu^2$ pour les monoalcools selon la longueur de la chaine carbonée et la positio	n du
groupement le long de la chaîne carbonée	_ 75
Figure 50 : 2-Méthyl-1-propanol et 2-méthyl-2-propanol	_ 76
Figure 51 : Cyclohexanols	_ 76
Figure 52 : Phénols	_ 76
Figure 53 : Evolution des valeurs expérimentales de la constante diélectrique (en noir) et du $g\mu^2$ (en blanc) s	selon
le nombre de groupes éthers à 20 °C (excepté le diméthyl éther à 15 °C)	_ 77
Figure 54 : $g\mu^2$ expérimental (en noir) et $g\mu^2$ prédit (en blanc) en fonction du nombre de liaisons entre	deux
fragments	_ 78
Figure 55 : Valeur du RMSE en fonction de la valeur de τ	_ 80
Figure 56 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pou	r les
molécules avec au moins deux fragment polaires	_ 81
Figure 57 : Xylitol, sorbitol et glucoheptitol	81

Figure 58 : Glycérol et 1,2,6-hexanetriol	_ 81
Figure 59 : glycérol 1-acetate, acide 3-hydroxybutanoïque et acide 3-hydroxypropanoïque	_ 82
Figure 60 : Dichloroéthyl éther, Bis(3-chloro-1-propyl) éther	_ 83
Figure 61 : 1,3-Dichloro-2-propanyl nitrate, clonitrate (3-Chloro-1,2-propanediol dinitrate)et nitroglycérine	_ 83
Figure 62 : Butanedinitrile, pentanedinitrile et méthoxyproprionitrile	_ 83
Figure 63 : Synthèse de la méthode pour le calcul de la constante diélectrique d'un solvant pur	_ 84
Figure 64 : Constante diélectrique prédite en fonction de la constante diélectrique expérimentale pour l'ensen	nble
de la base de données (hors hydrocarbures)	_ 84
Figure 65 : Capture d'écran de l'interface utilisateur	_ 86

Table des tableaux

Tableau 1 : Solvants purs classiques pour batterie Li-ion avec leurs valeurs de constante diélectrique ε_r et de
viscosité η_0 , ainsi que σ_{max} , leur conductivité maximale avec LiPF ₆ , à 25 °C [14], [20], [21]14
Tableau 2 : Valeurs de K ₂ en S.cm ⁻¹ .Pa ⁻¹ .s ⁻¹ déterminées par Herlem pour du LiPF ₆ et LiBF ₄ dans différents solvants
[33]
Tableau 3 : c_{max} (en mol.L ⁻¹) et 1/VD (en mol.L ⁻¹) expérimentaux déterminés par Chagnes pour du GBL avec
différents sels [29] 20
Tableau 4 : Valeurs expérimentales de a et b (kg ² .mol ⁻²) pour quelques solvants (purs ou mélange) à température
ambiante 30
Tableau 5 : Paramètres K et D _x des solvants purs (les valeurs en bleu sont estimées) ainsi que les valeurs
expérimentales de constante diélectrique ε_r et de viscosité η_0 à 20 °C [14], [20]–[22], [42], [43] 34
Tableau 6 : Groupes oxygénés considérés par Liu & Rowley et la valeur de leur contribution à la constante
diélectrique [66] 40
Tableau 7 : Liste des contributions v et r des fragments géométriques (le a en indice indique que l'atome est
aromatique) en cm ³ .mol ⁻¹ 51
Tableau 8 : Liste des corrections volumiques pour les cycles en cm ³ .mol ⁻¹ 51
Tableau 9 : Comparaison du modèle de fragments géométriques avec le modèle de Wildman & Crippen [79] _ 54
Tableau 10 : Valeurs des contributions $g\mu^2$ (D ²) pour chaque fragment polaire, ainsi que leurs occurrences dans
chaque panel (les R sont des carbones sp3 et « taille » indique que la valeur du $g\mu^2$ ne dépend pas de la taille du
cycle 65
Tableau 11 : Valeurs de A (D^2) et B (D^2) pour les halogènes, les N-formamides et les N-amides, ainsi que leurs
occurrences dans chaque panel 70
Tableau 12 : Valeur des paramètres correctifs T _i , ainsi que le nombre de composés du panel d'entrainement (EN)
utilisés (deux fragments identiques sauf * : déterminés pour des composés avec un fragment carboxylate) 79
Tableau 13 : Comparaison du modèle de fragments polaires avec le modèle de Liu & Rowley pour le panel
d'entrainement (EN) et le panel de test (TE) de chacun des modèles (* : hors monoalcools et polyalcools)85

Table des équations

Équation 1 : Règle de Walden	. 13
Équation 2 : Debye-Hückel-Onsager	. 16
Équation 3 : Fuoss-Hsia	. 16

Équation 4 : Pseudo-réseau ionique	17
Équation 5 : Casteel-Amis [31]	17
Équation 6 : Herlem (1999) [32]	18
Équation 7 : Herlem (2002) [33]	18
Équation 8 : Herlem (2004) [34]	18
Équation 9 : Equation de Jones-Dole étendue par Kaminski	19
Équation 10 : Substitution de la viscosité par l'Équation 9 dans la règle de Walden (Équation 1)	19
Équation 11 : Relation entre c _{max} et le paramètre D de l'Équation 9	20
Équation 12 : Equation de Jones-Dole étendue par Zhang	20
Équation 13 : Relation entre m _{max} et D _m	22
Équation 14 : Relation entre la fraction molaire x _{max} et la molalité m _{max}	23
Équation 15 : Relation entre x _{max} et D _x	23
Équation 16 : Equation de Herlem retenue	24
Équation 17 : Equation de Herlem avec prise en compte de la quantité d'ions	24
Équation 18 : Equation de Herlem modifiée	25
Équation 19 : Loi de mélange pour la constante diélectrique εr [5], [8]	26
Équation 20 : Loi de mélange pour la viscosité η₀ [3]	26
Équation 21 : Casteel-Amis avec a = 1 et b = 0	30
Équation 22 : Equation de Casteel-Amis simplifiée	32
Équation 23 : Relation entre x _{max} et le paramètre D _x	32
Équation 24 : Loi de mélange pour le paramètre D _x	32
Équation 25 : Relation entre σ_{max} , la constante diélectrique ε_r , la viscosité η_0 , x_{max} et le paramètre K	32
Équation 26 : Loi de mélange pour le paramètre K	32
Équation 27 : Loi de mélange pour la constante diélectrique ε _r	32
Équation 28 : Loi de mélange pour la viscosité η_0	32
Équation 29 : Relation entre la polarisabilité α et la réfractivité molaire R _m	38
Équation 30 : Lorentz-Lorenz en unité SI	38
Équation 31 : Lorentz-Lorenz en unité CGS	38
Équation 32 : Relation de Maxwell pour la constante diélectrique ε_r de molécules apolaires	38
Équation 33 : Clausius-Mossotti	38
Équation 34 : Modèle prédictif de Liu & Rowley pour la constante diélectrique [66]	40
Équation 35 : Debye	41
Équation 36 : Onsager	41
Équation 37 : Relation de Maxwell pour $arepsilon_{\infty}$	41
Équation 38 : Kirkwood	41
Équation 39 : Fröhlich	41
Équation 40 : Définition du facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich	44
Équation 41 : Autre manière de calculer le facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich	44
Équation 42 : Distribution de Boltzmann	45
Équation 43 : Kirkwood-Fröhlich avec ε_{∞} = n_D^2 (relation de Maxwell)	47
Équation 44 : Lorentz-Lorenz en unité CGS	47
Équation 45 : Définition du facteur de corrélation de Kirkwood-Fröhlich	47
Équation 46 : Modèle prédictif pour le volume molaire	49
Équation 47 : Calcul de la correction V _r pour le volume molaire	49
Équation 48 : Modèle prédictif pour la réfractivité molaire	49
Équation 49 : Calcul du gμ² pour les halogènes, les N-formamides et les N-amides	70

Bibliographie

- [1] G. Delouis, "Modélisation QSPR de solvants d'intérêt technologique : les liquides ioniques et les électrolytes pour batteries Li-ion," 2017.
- [2] K. Xu, "Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23. pp. 11503–11618, 2014.
- [3] D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, and K. Y. Rani, *Viscosity of liquids*. Springer, 2007.
- [4] C. Nieto-Draghi *et al.*, "A General Guidebook for the Theoretical Prediction of Physicochemical Properties of Chemicals for Regulatory Purposes," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 24. pp. 13093–13164, 2015.
- [5] K. Xu, "Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, 2004.
- [6] R. Neueder, *Conductivity of Electrolytes (Encyclopedia of Applied Electrochemistry)*, Springer. New York, 2014.
- [7] Y. Marcus and G. Hefter, "Ion pairing.," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 11, pp. 4585–4621, 2006.
- [8] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. 2002.
- [9] Y. Marcus, "The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, pp. 409–416, 1993.
- [10] H. J. Gores and H.-G. Schweiger, *Non-Aqueous Electrolyte Solutions (Encyclopedia of Applied Electrochemistry)*, Springer. New York, 2014.
- [11] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, and M. Karelson, "Quantitative Measures of Solvent Polarity," *Chemical Reviews*. pp. 175–198, 2004.
- [12] J. M. G. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects*. 1998.
- [13] V. Gutmann, "Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents," *Electrochim. Acta*, vol. 21, no. 9, pp. 661–670, 1976.
- [14] University of Regensburg, "Electrolyte Database Regensburg ELDAR." [Online]. Available: http://dechema.de.
- [15] A. Webber, "Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF3SO3, Li(CF3SO2)2N, and Their Mixtures," J. Electrochem. Soc., vol. 138, no. 9, pp. 2586–2590, 1991.
- [16] J. Bockris and A. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1. 1998.
- [17] R. B. and H. J. G. J. Barthel, "A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 11, p. 3565, 1996.
- [18] K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, and T. Kiyobayashi, "Conductivity, viscosity and density of MCIO4 (M = Li and Na) dissolved in propylene carbonate and γ-butyrolactone at

high concentrations," J. Power Sources, vol. 223, pp. 175–182, 2013.

- [19] C. Lefrou and J. Fouletier, "Conductivité des électrolytes," *Tech. l'Ingénieur*, 2010.
- [20] J. Barthel and R. Neueder, CDS Volume XII, Part 1d: Solutions of Aprotic, Protophobic Solvents, II: Carbonates. 1999.
- [21] J. Barthel and R. Neueder, CDS Volume XII, Part 1e + 1f: Conductivities, Transference Numbers, and Limiting Ionic Conductivities of Solutions of Aprotic, Protophobic Solvents III/IV C1 C6. 2000.
- [22] J. Barthel and R. Neueder, CDS Volume XII, Part 5a: Specific Conductivities of Concentrated Solutions of Lithium Salts in Binary Organic Solvent Mixtures of Carbonates. 2010.
- [23] O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, "Conductance in electrolyte solutions using the mean spherical approximation," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 9, pp. 3833–3840, 1992.
- [24] J. F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal, and P. Turq, "Analytical theories of transport in concentrated electrolyte solutions from the MSA," J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 20, pp. 9873– 9884, 2005.
- [25] S. Durand-Vidal, P. Turq, O. Bernard, C. Treiner, and L. Blum, "New perspectives in the transport of electrolyte solutions," *Pure Appled Chem.*, vol. 68, no. 8, pp. 1583–1590, 1996.
- [26] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, M. Jardat, and P. Turq, "Transport equations for concentrated electrolyte solutions: Reference frame, mutual diffusion," J. Chem. Phys., vol. 116, no. 5, p. 2085, 2002.
- [27] J. Barthel, H.-J. Gores, R. Neueder, and A. Schmid, "Electrolyte solutions for technology new aspects and approaches*," *Pure Appl. Chem*, vol. 71, no. 9, pp. 1705–1715, 1999.
- [28] H. Bianchi, I. Dujovne, and R. Fernández-Prini, "Comparison of electrolytic conductivity theories: Performance of classical and new theories," J. Solution Chem., vol. 29, no. 3, pp. 237– 253, 2000.
- [29] A. Chagnes, "Propriétés de transport dans les électrolytes concentrés à base de γbutyrolactone. Application aux accumulateurs rechargeables au lithium.," 2005.
- [30] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, "Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO4in γ-butyrolactone: The quasi lattice approach," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 12, pp. 1783–1791, 2001.
- [31] J. F. Casteel and E. S. Amis, "Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 17, no. 1, pp. 55–59, 1972.
- [32] G. Herlem, B. Fahys, and M. Herlem, "A New Relation Between the Maxima Conductivities of Nonaqueous Concentrated Electrolytes and Chemical Hardness of Solvents and Salts," J. Solution Chem., vol. 28, no. 3, p. 223, 1999.
- [33] G. Herlem *et al.*, "New handy relationship between the conductivity of concentrated nonaqueous electrolyte solutions and the dielectric constant and viscosity of the solvents," *J. Power Sources*, vol. 107, no. 1, pp. 80–89, 2002.
- [34] P. Tran-Van, G. Herlem, E. Kwa-Koffi, T. Diaco, B. Fahys, and M. Herlem, "A new relation from the HSAB theory for predicting the conductivity maxima of salts in nonaqueous solvents," J. Mol. Liq., vol. 115, no. 2–3, pp. 121–125, 2004.
- [35] C.-H. Yim, J. Tam, H. Soboleski, and Y. Abu-Lebdeh, "On the Correlation between Free Volume, Phase Diagram and Ionic Conductivity of Aqueous and Non-Aqueous Lithium Battery Electrolyte Solutions over a Wide Concentration Range," J. Electrochem. Soc., vol. 164, no. 6, pp. A1002–

A1011, 2017.

- [36] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, and D. Lemordant, "Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ-butyrolactone," J. Power Sources, vol. 109, no. 1, pp. 203–213, 2002.
- [37] N. Martinus, D. Crawford, D. Sinclair, and C. A. Vincent, "The extended jones-dole equation," *Electrochim. Acta*, vol. 22, pp. 1183–1187, 1977.
- [38] K. Kondo *et al.,* "Conductivity and Solvation of Li+ Ions of LiPF6 in Propylene Carbonate Solutions," *J. Phys. Chem. B,* vol. 104, no. 20, pp. 5040–5044, 2000.
- [39] G. Hefter, P. M. May, P. Sipos, and A. Stanley, "Viscosities of concentrated electrolyte solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 103–104, pp. 261–273, 2003.
- [40] M. LE DIGABEL, N. PENOT, and A. BILLER, "CELLULES ÉLECTROCHIMIQUES DE BATTERIES AU LITHIUM SPÉCIFIQUES COMPRENANT DES ÉLECTROLYTES NON AQUEUX À BASE D'AU MOINS UN SOLVANT SULFONE ET/OU CARBONATE ET AU MOINS UN ADDITIF DE LA FAMILLE DES DIESTERS CYCLIQUES," 2018.
- [41] H. GALIANO, M. LE DIGABEL, A. BILLER, N. PENOT, J. F. MARTIN, and C. DUDEZERT, "BATTERIES AU LITHIUM SPÉCIFIQUES COMPRENANT DES ÉLECTROLYTES NON AQUEUX À BASE DE COMPOSÉS SULFONES," PCT/FR2015/050268, 2017.
- [42] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, and K. Naoi, "Electrolyte Systems for High Withstand Voltage and Durability I. Linear Sulfones for Electric Double-Layer Capacitors," J. Electrochem. Soc., vol. 158, no. 8, p. A872, 2011.
- [43] "EMS density." [Online]. Available: http://www.worldofchemicals.com/chemicals/chemicalproperties/ethyl-methyl-sulfone.html.
- [44] Y. Gaston-Bonhomme, P. Petrino, and J. L. Chevalier, "UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp. 1799–1806, 1994.
- [45] P. Wang, A. Anderko, and R. D. Young, "Modeling viscosity of concentrated and mixed-solvent electrolyte systems," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 71–82, 2004.
- [46] B. Zhmud, "Viscosity blending equations," Lube, vol. 121, pp. 24–29, 2014.
- [47] G. Oster, "Dielectric constant in liquid mixtures," vol. 235, no. 1913, 1943.
- [48] J. Liu, W. V. Wilding, and R. L. Rowley, "A local-composition model for the prediction of mixture dielectric constants," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 5, pp. 2430–2437, 2011.
- [49] K. Wakino, T. Okada, N. Yoshida, and K. Tomono, "A New Equation for Predicting the Dielectric Constant of a Mixture," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, pp. 2588–2594, 1993.
- [50] Y. Wu, X. Zhao, F. Li, and Z. Fan, "Evaluation of mixing rules for dielectric constants of composite dielectrics by MC-FEM calculation on 3D cubic lattice," J. Electroceramics, vol. 11, pp. 227–239, 2003.
- [51] W. Peiming and A. Andrzej, "Computation of dielectric constant of solvent mixtures and electrolyte solutions," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 186, pp. 103–122, 2001.
- [52] A. H. Harvey and J. M. Prausnitz, "Dielectric constants of fluid mixtures over a wide range of temperature and density," *J. Solution Chem.*, vol. 16, no. 10, pp. 857–869, 1987.
- [53] D. S. Hall, J. Self, and J. R. Dahn, "Dielectric Constants for Quantum Chemistry and Li-Ion Batteries: Solvent Blends of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate," J. Phys. Chem. C,

vol. 119, no. 39, pp. 22322–22330, 2015.

- [54] R. Fournié, "Diélectriques -Bases théoriques," *Tech. l'Ingénieur*.
- [55] Agilent Technologies, "Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials," *Appl. Note*, 2014.
- [56] B. K. P. Scaife, *Principles of Dielectrics*. 1989.
- [57] C. P. Smyth, "THE PROPERTIES OF DIELECTRICS. I. ELECTRIC MOMENT AND MOLECULAR STRUCTURE," 1929.
- [58] C. Wohlfarth, "Handbook 2017 Dielectric constant database."
- [59] T. H. Gouw and J. C. Vlugter, "Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters IV Ultrasonic Sound Velocity," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 41, no. 8, pp. 524–526, 1964.
- [60] T. H. Gouw and J. C. Vlugter, "Physical Properties of Triglycerides IV. Dielectric Constant," *Fette, Seifen, Anstrichm.*, vol. 69, no. 4, pp. 223–226, 1967.
- [61] R. C. Schweitzer and J. B. Morris, "The development of a quantitative structure property relationship (QSPR) for the prediction of dielectric constants using neural networks," *Anal. Chim. Acta*, vol. 384, no. 3, pp. 285–303, 1999.
- [62] R. C. Schweitzer and J. B. Morris, "Improved Quantitative Structure Property Relationships for the Prediction of Dielectric Constants for a Set of Diverse Compounds by Subsetting of the Data Set," J. Chem. Inf. Comput. Sci, vol. 40, pp. 1253–1261, 2000.
- [63] M. Cocchi, P. G. De Benedetti, R. Seeber, L. Tassi, and A. Ulrici, "Development of Quantitative Structure-Property Relationships Using Calculated Descriptors for the Prediction of the Physicochemical Properties (nD, ρ, bp, ε, η) of a Series of Organic Solvents," J. Chem. Inf. Model., vol. 39, no. 6, pp. 1190–1203, 1999.
- [64] S. Sild and M. Karelson, "A general QSPR treatment for dielectric constants of organic compounds," J. Chem. Inf. Comput. Sci., vol. 42, no. 2, pp. 360–367, 2002.
- [65] A. Lee, D. Kim, K. H. Kim, S. H. Choi, K. Choi, and D. H. Jung, "Elucidation of specific aspects of dielectric constants of conjugated organic compounds: A QSPR approach," J. Mol. Model., vol. 18, no. 1, pp. 251–256, 2012.
- [66] J. P. Liu, W. V. Wilding, N. F. Giles, and R. L. Rowley, "A quantitative structure property relation correlation of the dielectric constant for organic chemicals," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 1, pp. 41–45, 2010.
- [67] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids," J. Am. Chem. Soc., vol. 58, pp. 1486– 1493, 1936.
- [68] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss (Second edition). 1958.
- [69] J. G. Kirkwood, "The Dielectric Polarization of Polar Liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 911–919, 1939.
- [70] H. Fröhlich, "General theory of the static dielectric constant," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 44, pp. 238–243, 1948.
- [71] D. Mathieu and R. Bouteloup, "Reliable and Versatile Model for the Density of Liquids Based on Additive Volume Increments," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 50, pp. 12970–12980, 2016.
- [72] A. R. Katritzky et al., "Quantitative correlation of physical and chemical properties with chemical

structure: Utility for prediction," Chem. Rev., vol. 110, no. 10, pp. 5714–5789, 2010.

- [73] A. R. Katritzky, S. Sild, and M. Karelson, "General quantitative structure-property relationship treatment of the refractive index of organic compounds," J. Chem. Inf. Comput. Sci., vol. 38, no. 5, pp. 840–844, 1998.
- [74] K. J. Miller, "Additivity Methods in Molecular Polarizability," J. Am. Chem. Soc., vol. 112, no. 23, pp. 8533–8542, 1990.
- [75] R. Bosque and J. Sales, "Polarizabilities of solvents from the chemical composition," J. Chem. Inf. Comput. Sci., vol. 42, no. 5, pp. 1154–1163, 2002.
- [76] N. I. Zhokhova, I. I. Baskin, V. A. Palyulin, A. N. Zefirov, and N. S. Zefirov, "Fragmental descriptors in QSPR: Application to molecular polarizability calculations," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 52, no. 5, pp. 1061–1065, 2003.
- [77] J. A. Padrón, R. Carrasco, and R. F. Pellón, "Molecular descriptor based on a molar refractivity partition using Randictype graph-theoretical invariant," *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 258–265, 2002.
- [78] R. Carrasco, J. A. Padrón, and J. Gálvez, "Definition of a novel atomic index for QSAR: The refractotopological state," *J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 19–26, 2004.
- [79] S. A. Wildman and G. M. Crippen, "Prediction of Physicochemical Parameters by Atomic Contributions," *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 868–873, 1999.
- [80] "RDKit: Open-Source Cheminformatics Software." [Online]. Available: http://www.rdkit.org/.
- [81] A. J. Thakkar, "A hierarchy for additive models of polarizability," in *AIP Conference Proceedings*, 2012, vol. 1504, pp. 586–589.
- [82] G. Oster and J. G. Kirkwood, "The influence of hindered molecular rotation on the dielectric constants of water, alcohols, and other polar liquids," J. Chem. Phys., vol. 11, no. 4, pp. 175– 178, 1943.
- [83] P. I. Gold and R. L. Perrine, "The Kirkwood-Frohlich Correlation Parameter and the Structure of Alcogol and Carbon Tetrachloride Mixtures," J. Phys. Chem., vol. 71, no. 13, pp. 4218–4222, 1967.
- [84] D. P. Fernandez, "A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238K to 873K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Huckel coefficients," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, no. 4, pp. 1125–1166, 1997.
- [85] N. Deb, A. S. Tiwary, and A. K. Mukherjee, "Calculation of the Kirkwood– Frohlich correlation factor and dielectric constant of methanol using a statistical model and density functional theory," *Mol. Phys.*, vol. 108, no. 14, pp. 1907–1917, 2010.
- [86] C. Zhang, J. Hutter, and M. Sprik, "Computing the Kirkwood g-Factor by Combining Constant Maxwell Electric Field and Electric Displacement Simulations: Application to the Dielectric Constant of Liquid Water," J. Phys. Chem. Lett., 2016.
- [87] B. Maribo-Mogensen, G. M. Kontogeorgis, and K. Thomsen, "Modeling of Dielectric Properties of Complex Fluids with an Equation of State," J. Phys. Chem. B, vol. 117, no. 12, pp. 3389–3397, 2013.
- [88] M. Valiskó and D. Boda, "Relative permittivity of polar liquids. Comparison of theory, experiment, and simulation.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 13, pp. 6355–6365, 2005.
- [89] C. J. F. Böttcher, Theory of electric polarization, Volume I:Dielectric in static fields (Second

edition). 1973.

- [90] K. Müller, L. Mokrushina, and W. Arlt, "Second-Order Group Contribution Method for the Determination of the Dipole Moment," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 4, pp. 1231–1236, 2012.
- [91] F. Weinhold, "Quantum cluster equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 373, 1998.
- [92] F. Weinhold, "Quantum cluster equilibrium theory of liquids: General theory and computer implementation," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 367, 1998.
- [93] C. Caleman, P. J. Van Maaren, M. Hong, J. S. Hub, L. T. Costa, and D. Van Der Spoel, "Force field benchmark of organic liquids: Density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant," J. Chem. Theory Comput., vol. 8, no. 1, pp. 61–74, 2012.
- [94] C. Wohlfarth, *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [95] C. Wohlfarth, Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures Supplement to IV/6. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [96] C. Wohlfarth, Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures Supplement to Volume IV/17. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [97] R. Bouteloup and D. Mathieu, "Improved model for the refractive index: application to potential components of ambiant aerosol (Accepted Manuscript)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 22017–22026, 2018.
- [98] S. Beaucamp, N. Marchet, D. Mathieu, and V. Agafonov, "Calculation of the crystal densities of molecular salts and hydrates using additive volumes for charged groups," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. B59, pp. 498–504, 2003.
- [99] S. Beaucamp, D. Mathieu, and V. Agafonov, "Optimal partitioning of molecular properties into additive contributions: The case of crystal volumes," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. B63, pp. 277–284, 2007.
- [100] "Statsmodels." [Online]. Available: https://www.statsmodels.org.
- [101] "Tokyo Chemical Industry (TCI)." [Online]. Available: http://www.tcichemicals.com.
- [102] "IUPAC Gold Book", "Functional group," vol. 1077, pp. 1–8, 2011.
- [103] "IUPAC Gold Book", "Characteristic group." [Online]. Available: https://goldbook.iupac.org/html/C/C00976.html.
- [104] A. Karpfen, "Linear and Cyclic Clusters of Hydrogen Cyanide and Cyanoacetylene: A Comparative ab Initio and Density Functional Study on Cooperative Hydrogen Bonding," J. Phys. Chem., vol. 100, no. 32, pp. 13474–13486, 1996.
- [105] W. Dannhauser and A. F. Flueckinger, "Dielectric Constant and Intermolecular Association of Some Liquid Nitriles," J. Phys. Chem., vol. 68, no. 7, pp. 1814–1819, 1964.
- [106] T. Shikata, N. Sugimoto, Y. Sakai, and J. Watanabe, "Dielectric behaviors of typical benzene monosubstitutes, bromobenzene and benzonitrile," J. Phys. Chem. B, vol. 116, no. 41, pp. 12605–12613, 2012.
- [107] W. Caminati and J. U. Grabow, "The C2v structure of enolic acetylacetone," J. Am. Chem. Soc., vol. 128, no. 3, pp. 854–857, 2006.

- [108] T. Shikata and N. Yoshida, "Dielectric behavior of some small ketones as ideal polar molecules," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 19, pp. 4735–4744, 2012.
- [109] L. H. L. Chia, E. Huang, and H.-H. Huang, "Molecular Polarisability : Conformations of Some Polar Substituted Ethanes," 1973.
- [110] N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, and M. V. Zhuravlev, "Equilibrium and relaxation dielectric properties of 1,2-ethanediol," *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 81, no. 5, pp. 820–828, 2007.
- [111] U. Heider, R. Oesten, and M. Jungnitz, "Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level," J. Power Sources, vol. 81–82, pp. 119–122, 1999.
- [112] C. L. Campion, W. Li, and B. L. Lucht, "Thermal Decomposition of LiPF6-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 12, p. A2327, 2005.



Rémi BOUTELOUP

Estimation de propriétés d'intérêt



pour les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides, composés d'un sel dissous dans un solvant, interviennent dans la composition des batteries et font l'objet de nombreuses études afin d'améliorer leurs performances et leur sécurité. Parmi toutes les propriétés essentielles d'un électrolyte, la plus importante est sa conductivité ionique, qui influe sur les performances de la batterie. Pour un sel donné, la conductivité est elle-même principalement déterminée par les propriétés physico-chimiques du solvant comme sa constante diélectrique ou sa viscosité.

L'objectif de cette étude est de développer des modèles permettant d'estimer des propriétés d'intérêt des électrolytes liquides, afin d'offrir un gain de temps aux chimistes, qui pourront éliminer les compositions inadéquates du point de vue de telle ou telle propriété.

La première partie de cette étude présente une méthode pour estimer la conductivité d'un électrolyte, constitué d'un sel LiPF₆ dans un mélange de solvants. Cette méthode s'appuie sur de nouvelles équations, pour estimer les paramètres de l'équation de Casteel-Amis, à partir de propriétés physico-chimiques du mélange de solvants, dont la constante diélectrique. La seconde partie présente a par ailleurs permis de développer une méthode pour estimer la constante diélectrique d'un solvant pur, à partir de sa structure chimique. Cette méthode s'appuie sur de nouveaux modèles additifs qui permettent d'estimer les paramètres de l'équation de Kirkwood-Fröhlich. Parmi ces modèles, deux d'entre eux permettent l'estimation de la densité et de l'indice de réfraction d'un composé liquide à température ambiante. L'ensemble des modèles développés sont utilisables via une interface utilisateur.

Mots clés : Conductivité, constante diélectrique, modèles additifs, Casteel-Amis, Kirkwood-Fröhlich

Estimation of properties of interest

for liquid electrolytes

Liquid electrolytes, composed of a salt dissolved in a solvent, are used in the composition of batteries and are the subject of numerous studies to improve their performance and safety. Of all the essential properties of an electrolyte, the most important is its ionic conductivity, which influences the battery's performance. For a given salt, the conductivity itself is mainly determined by the physico-chemical properties of the solvent such as its dielectric constant or its viscosity.

The objective of this study is to develop models to estimate properties of interest of liquid electrolytes, in order to offer time savings to chemists, who will be able to eliminate inadequate compositions from the point of view of such or such property.

The first part of this study presents a method to estimate the conductivity of an electrolyte, consisting of a LiPF₆ salt in a solvent mixture. This method is based on new equations, to estimate the parameters of the Casteel-Amis equation, based on the physico-chemical properties of the solvent mixture, including the dielectric constant. The second part also presents a method to estimate the dielectric constant of a pure solvent, based on its chemical structure. This method is based on new additive models that estimate the parameters of the Kirkwood-Fröhlich equation. Two of these models estimate the density and refractive index of a liquid compound at room temperature. All the models developed can be used via a user interface.

Keywords: Conductivity, dielectric constant, additive models, Casteel-Amis, Kirkwood-Fröhlich