

La thermodynamique moléculaire

Comprendre les interactions et les propriétés des liquides ioniques

Agílio A.H. Pádua

Résumé

La thermodynamique moléculaire est essentiellement l'application de la mécanique statistique au calcul de grandeurs thermodynamiques et de transport de fluides ou de matériaux. Par rapport à la thermodynamique classique, qui est générale et macroscopique, elle part d'une connaissance des structures et des interactions à l'échelle moléculaire pour atteindre des grandeurs importantes pour la chimie, l'ingénierie, les sciences de l'environnement et du vivant. Les grandes évolutions des dernières années ont été la montée en puissance de la chimie quantique, qui est la base pour décrire les interactions moléculaires, et de la simulation moléculaire, qui permet d'étudier le comportement collectif de plusieurs milliers de particules. Quelques exemples issus du domaine des liquides ioniques permettront d'illustrer le rôle exploratoire et créatif de la simulation moléculaire dans l'étude de ces nouveaux et fascinants liquides.

Mots-clés

Thermodynamique, simulation moléculaire, forces intermoléculaires, liquides ioniques.

Abstract

Molecular thermodynamics: understanding the interactions and properties of ionic liquids

Molecular thermodynamics is essentially the application of statistical mechanics to calculate thermodynamic and transport properties of fluids and materials. Compared to classical thermodynamics, which is general and macroscopic, molecular thermodynamics is based on an understanding of the structures and interactions at the molecular level, to model important quantities and phenomena in chemistry, engineering, environmental and life sciences. Major developments of recent years have been the advances in theoretical chemistry, which is necessary to describe intermolecular forces, and molecular simulation, which allows to study the collective behaviour of many thousands of particles. Some examples from an area that is active today, the field of ionic liquids, will illustrate the exploratory role of molecular simulation in the discovery of the fascinating properties of these new liquids.

Keywords

Thermodynamics, molecular simulation, intermolecular forces, ionic liquids.

La thermodynamique moléculaire a été définie en 1979 par John Prausnitz dans un article paru dans *Science* comme « *une synthèse de thermodynamique classique et statistique, physique moléculaire et chimie-physique, avec pour principal domaine d'application le calcul de grandeurs thermodynamiques nécessaires au design et à l'optimisation de procédés chimiques* » [1]. À ce champ d'études, on peut ajouter celui des propriétés de transport – viscosité, conductivité thermique et électrique, coefficients de diffusion – qui constituent une problématique très proche. En effet, qu'il s'agisse de propriétés d'équilibre ou de transport, les liens entre les interactions et structures à l'échelle moléculaire et les grandeurs macroscopiques des fluides ou des matériaux se basent sur des théories et des modèles voisins, et dans les laboratoires de la discipline, on trouve souvent côte à côte des appareillages pour mesurer les deux types de grandeur.

La définition de Prausnitz souligne des points très importants, dont la connexion entre des aspects fondamentaux en physique et chimie, et les applications en ingénierie. La thermodynamique moléculaire s'insère dans un vaste domaine interdisciplinaire qui se consacre à l'étude de phénomènes à de multiples échelles, allant de la molécule jusqu'au procédé. En amont, on trouve la description des interactions et des structures des molécules, et ici la thermodynamique moléculaire se base sur la chimie quantique et sur la physique moléculaire. La description des phases condensées et des

interfaces requiert la prise en compte du comportement collectif d'un grand nombre de molécules, et ici nous sommes à la frontière de la mécanique statistique et de la physique de la matière condensée. En aval, à l'échelle du procédé, les liens se font avec la mécanique des fluides, les transferts thermiques et entre phases.

Les relations de la thermodynamique moléculaire avec l'ingénierie, la biologie ou les sciences de l'environnement offrent des défis et des opportunités pour faire avancer les connaissances. Mais la thermodynamique court le risque d'être vue comme étant uniquement au service de ces disciplines. Le caractère général de la thermodynamique classique peut aussi laisser supposer que tout a déjà été découvert dans la discipline, et qu'à présent, il est uniquement question de collecter des données et de les systématiser par des corrélations (une analyse intéressante à propos de la thermochimie selon ces termes a été publiée en introduction d'un numéro spécial du *Journal of Chemical Thermodynamics* [2]). Ce serait comme dire que la chimie théorique est une discipline morte parce que sa loi fondamentale, l'équation de Schrödinger, a été établie il y a presque 90 ans. Ce cliché que la thermodynamique est juste un outil pour d'autres domaines en chimie, biologie ou en sciences des matériaux doit être combattu. Si, évidemment, les lois fondamentales restent indiscutables, il y a de nombreuses questions ouvertes dans la discipline : nous n'arrivons pas encore

à décrire avec rigueur les interactions moléculaires et nous ne sommes pas capables de bien modéliser les systèmes complexes, impliquant des phénomènes à de multiples échelles.

La thermodynamique moléculaire est concernée par les échelles microscopiques, allant de l'atome à un ensemble de molécules ou macromolécules qui représentent une phase fluide ou un matériau, comportant éventuellement des hétérogénéités, des surfaces et interfaces, de l'auto-organisation, du confinement. C'est une sous-discipline relativement récente car elle requiert une description la plus fidèle possible des forces d'interaction entre les molécules, et aussi la possibilité de modéliser toute la complexité du comportement collectif d'un grand nombre de particules. La combinaison de méthodes théoriques issues de la chimie quantique et de la mécanique statistique et de moyens de calcul suffisamment performants pour aborder ces deux aspects est disponible essentiellement depuis la fin des années 1980. D'un point de vue expérimental, on constate aussi que les laboratoires de thermodynamique chimique, qui utilisent traditionnellement la calorimétrie, l'électrochimie ou les mesures d'équilibres entre phases, associent de plus en plus des techniques permettant d'accéder directement à l'échelle moléculaire, comme la spectroscopie ou les méthodes structurales de diffusion de neutrons ou de rayons X.

La thermodynamique moléculaire est assez mal représentée en termes d'ouvrages académiques, et pas seulement en France. Une conséquence de ce manque de lisibilité est qu'elle est abordée dans l'enseignement supérieur selon les perspectives des chimistes, des physiciens ou des ingénieurs, mais rarement de façon vraiment pluridisciplinaire. On trouvera une bibliographie utile à la fin de cet article. Il est fort intéressant de constater que la majorité des auteurs de ces ouvrages ont travaillé, ou travaillent, dans des départements de « Chemical Engineering ».

Concernant les états de la matière, c'est l'état liquide qui est le plus intéressant pour la thermodynamique moléculaire. Dans les gaz, les molécules se déplacent loin les unes des autres, avec des interactions peu fréquentes, et dans les solides cristallins, les molécules sont bien organisées dans des réseaux périodiques, où elles vibrent mais ne se déplacent pas. L'état liquide est bien plus complexe car les molécules sont au contact, mais la structure d'un liquide est désordonnée et dynamique. Une des problématiques majeures de la thermodynamique moléculaire a été de décrire la structure complexe des phases liquides à partir d'un modèle pour les interactions. Une fois que nous connaissons les interactions et la structure microscopique, nous pouvons calculer les grandeurs thermodynamiques.

Jusqu'aux années 1980, les principaux efforts de recherche se sont concentrés sur les théories de l'état liquide, telles que les théories d'équations intégrales ou les modèles réticulaires (de type Ising ou Flory-Huggins). Selon la complexité des modèles qui représentent les molécules ou les ions – sphères dures ou de Lennard-Jones, présence de charges ou de dipôles électrostatiques –, il a été possible de résoudre analytiquement ou numériquement (en s'appuyant sur différentes approches théoriques), même pour des molécules polyatomiques à condition qu'elles soient petites et rigides. Les avancées en termes de compréhension physico-chimique ont été très importantes, mais les modèles moléculaires restaient trop simplistes pour représenter des systèmes réels intéressants, comme les biomolécules, les mélanges complexes ou auto-organisés.

L'avènement des méthodes de simulation moléculaire a permis de lever ce verrou. La simulation est peut-être une

méthode moins « noble » que de la vraie théorie, mais il s'agit quand même de mécanique statistique (numérique). Elle permet de calculer la structure microscopique et la dynamique d'un grand nombre de molécules, entre dix mille et quelques millions, tout en respectant les ensembles statistiques qui correspondent à des conditions thermodynamiques bien définies : énergie et entropie sont toutes les deux présentes et œuvrent pour emmener le système vers l'équilibre. Les molécules peuvent être représentées par des modèles réalistes, avec des conformations flexibles, une délocalisation de la charge électrostatique, et chaque atome décrit par des paramètres propres. Des fluides, des métaux, des verres, des macromolécules peuvent être modélisés. Donc, le principal obstacle à l'avancement des connaissances réside dans une description imparfaite des interactions. Cet aspect est un sujet de recherche où d'importants progrès ont lieu actuellement, fruits d'évolutions remarquables dans la chimie quantique, qui permet de traiter des systèmes de plus en plus complexes et de calculer de plus en plus rigoureusement des interactions faibles.

Le but est ici d'illustrer par des exemples récents comment la thermodynamique moléculaire, *via* des méthodes de chimie quantique et de simulation moléculaire, a pu contribuer à des découvertes et à améliorer largement notre compréhension d'une nouvelle classe de substances : les liquides ioniques.

Chimie quantique et thermochimie

Même si on s'intéresse à l'état liquide, il est important de souligner qu'une évolution notable dans le domaine de la thermodynamique est liée à la possibilité de calculer les propriétés de gaz idéal par des méthodes de chimie quantique. Il existe des méthodes de chimie quantique *ab initio* capables de résoudre presque exactement l'équation de Schrödinger, mais elles sont trop coûteuses en moyens de calcul pour être appliquées, sauf pour les molécules les plus simples. Une alternative intéressante est l'utilisation de méthodes composées, qui emploient une stratégie assez intelligente pour atteindre une bonne prévision de grandeurs thermo-chimiques. Ces méthodes utilisent une série de calculs avec des théories ayant des degrés d'approximation progressifs, et aussi avec des bases (représentations des orbitales atomiques) de tailles différentes, pour ensuite extrapoler vers ce qui serait le résultat d'une résolution exacte de la fonction d'onde. Ce sont des méthodes paramétrées. La justesse des prévisions de grandeurs thermo-chimiques (énergies d'atomisation, enthalpies de formation ou de réaction) par les meilleures méthodes quantiques composées est bien établie sous le seuil de $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour de petites molécules, même sous la barre de $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces niveaux de précision sont comparables aux incertitudes expérimentales [3].

Ces grandeurs thermo-chimiques sont des grandeurs de gaz idéal, et on pourrait penser qu'elles sont moins importantes pour des applications à des systèmes réels. Ceci n'est pas exact. D'abord, beaucoup de phénomènes importants ont lieu dans des états de gaz dilué, par exemple en chimie atmosphérique avec les réactions entre espèces radicalaires ou ionisées, discipline si importante dans le contexte actuel du réchauffement climatique. Ensuite, même lorsqu'on veut calculer des grandeurs de changement entre deux états thermodynamiques distincts en température et en pression, par exemple, il est logique d'emprunter la route suivante pour aller des conditions initiales (T_i, p_i) aux conditions finales (T_f, p_f) : 1) prendre un modèle de thermodynamique non

idéale (comme une équation d'état) pour lier l'état (T_i, p_i) à l'état de gaz idéal à la même température (T_i, p^0) ; 2) effectuer des calculs de gaz idéal pour tenir compte de l'effet de changement de température entre (T_i, p^0) et (T_f, p^0) , cette étape concerne tous les termes intramoléculaires qui sont correctement estimés par chimie quantique; 3) utiliser le modèle non idéal pour arriver aux conditions finales sur une isotherme entre (T_f, p^0) et (T_f, p_f) . Donc, même pour le cas général du calcul de transformations thermodynamiques, avec ou sans réaction chimique, la connaissance des propriétés de gaz idéal est essentielle.

Phases condensées

Plusieurs stratégies permettent de traiter les phases condensées en chimie quantique. Les méthodes de solvant implicite, dans lesquelles le milieu est représenté par un continuum diélectrique, peuvent rendre compte de certains effets sur la structure électronique du soluté traitée par l'équation de Schrödinger. Mais ces modèles ne traitent pas les changements entropiques dus aux réorganisations du solvant en présence du soluté, notamment importants pour l'effet hydrophobe [4] selon lequel la solubilité de composés non polaires dans l'eau est régie non pas par des termes énergétiques, mais par le coût entropique lié à la création d'une cavité très ordonnée de molécules d'eau autour du soluté hydrophobe. Le problème avec les méthodes de solvant implicite est donc qu'il manque l'entropie configurationnelle pour l'ensemble des molécules qui déterminent le processus étudié.

Néanmoins, ces méthodes de solvant implicite peuvent servir de base pour établir des relations quantitatives structure/propriété (QSPR). Les méthodes QSPR consistent en des corrélations entre des descripteurs obtenus par la chimie théorique (distributions de charges sur les molécules, surface accessible au solvant, etc.) et les propriétés que l'on souhaite prédire. Un grand nombre de ces descripteurs moléculaires peut être obtenu, mais seuls certains seront significatifs pour déterminer une propriété donnée. Il faut trouver les coefficients respectifs par des techniques statistiques sur un groupe de molécules pour lesquelles les propriétés sont bien connues (le « *training set* »), et ensuite valider la capacité de prévision de la méthode sur des molécules qui n'ont pas été prises en compte dans le paramétrage (le « *test set* »). Les méthodes QSPR sont applicables pour prédire l'activité pharmaceutique ou chimique de composés. Une méthode de type solvant implicite avec une certaine philosophie QSPR qui a été spécifiquement construite pour prédire les grandeurs thermodynamiques de mélanges liquides est la méthode COSMO-RS [5], basée sur le calcul des densités de charge de segments de la surface des molécules qui se trouvent au contact dans un mélange.

Ce type de méthode requiert des calculs de structure électronique peu coûteux et peut donner des estimations raisonnables de propriétés thermodynamiques. Néanmoins, ces méthodes semi-empiriques ne dévoilent pas toute la richesse et la sophistication des comportements à l'échelle microscopique dans un liquide ou dans un mélange, et n'aident donc pas à la compréhension physico-chimique de la structure et des interactions dans ces systèmes.

Les méthodes périodiques de dynamique moléculaire quantique, de type Born-Oppenheimer ou Car-Parrinello, permettent de modéliser des liquides, des matériaux ou des interfaces en générant des trajectoires de tous les atomes du système, car les forces sont calculées à chaque pas de

temps par une méthode quantique, telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des conditions périodiques permettent de simuler des phases condensées virtuellement continues. Le gros avantage de ces méthodes est la possibilité de représenter des actes chimiques, et donc la réactivité. Mais ce sont des techniques coûteuses, et il en résulte que les échelles de taille et de temps pendant une trajectoire complète sont trop courtes pour beaucoup de problèmes. De plus, les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger sont encore déficientes pour reproduire des interactions faibles de type dispersion (les forces de London) qui sont essentielles pour déterminer les propriétés thermodynamiques, les propriétés de transport de fluides et celles aux interfaces. Ce champ est actuellement en fort développement.

Les méthodes mixtes QM/MM (mécanique quantique/mécanique moléculaire) où la partie centrale du problème, donc le soluté et les molécules de solvant voisines, est traitée explicitement par des méthodes de structure électronique et les molécules de solvant plus éloignées par un modèle de dynamique moléculaire classique, offrent un compromis intéressant pour bon nombre de situations.

Pour le calcul de propriétés thermodynamiques et de transport de phases liquides, avec ou sans interface explicite, les techniques de simulation moléculaire classique sont encore les méthodes de choix. En acceptant un degré d'empirisme dans la modélisation des interactions par des potentiels intermoléculaires, de type Lennard-Jones ou autres, il est possible de représenter correctement les forces répulsives et de dispersion avec un champ de forces classique.

Un champ de forces moléculaire contient des termes énergétiques pour les étirements des liaisons covalentes, les flexions des angles de valence, les torsions autour de liaisons qui déterminent les conformations des molécules et aussi des interactions dites non liées. Ces dernières incluent des potentiels interatomiques de répulsion et de dispersion, des charges partielles électrostatiques placées sur les atomes, ou encore des effets de polarisation considérés explicitement par des charges fluctuantes ou des multipôles induits. Un tel champ de forces contient un grand nombre de paramètres, mais une grande partie d'entre eux peut être obtenue par des méthodes de chimie quantique. C'est le cas des constantes de force de vibration et des distances ou angles d'équilibre, des profils d'énergie potentielle de torsion, des charges électrostatiques ou des polarisabilités. Ce sont les paramètres liés aux interactions répulsives et dispersives qui sont normalement ajustés sur des données thermodynamiques, par exemple la densité du liquide sur la ligne de saturation ou l'enthalpie de vaporisation. Les densités permettent de caler l'échelle de taille des atomes et les enthalpies de vaporisation donnent accès à l'échelle d'énergie, donc à la profondeur du puits attractif.

Des champs de forces classiques existent aussi pour des matériaux métalliques [6] ou semi-conducteurs [7]. Ce sont des modèles non additifs car l'énergie d'un ensemble d'atomes dépend de la densité locale. Certains champs de forces réactifs, basés sur la notion d'ordre de liaison [8], permettent de représenter des réactions chimiques.

La polyvalence des méthodes de dynamique moléculaire a permis de développer des logiciels puissants, stables, bien documentés et facilement disponibles pour la communauté. Certains logiciels sont plus axés vers les systèmes biologiques et disposent de nombreuses fonctionnalités pour préparer les systèmes, calculer une variété de grandeurs,

comme des énergies libres, et exploiter les résultats. Par contre, ces logiciels sont généralement pauvres en termes de formes fonctionnelles pour les champs de forces, limités souvent à des modèles Lennard-Jones plus Coulomb (avec les termes intramoléculaires de liaisons covalentes, angles de valence et dièdres de torsion). D'autres logiciels, plus axés vers les matériaux, incorporent des modèles d'interaction très variés, pour des molécules mais aussi pour des métaux, verres, nanocarbones, etc. Une évolution actuelle concerne l'usage de plus en plus systématique de champs de forces polarisables, *via* des dipôles de Drude, des charges fluctuantes ou des développements en multipôles.

Les liquides ioniques

La thématique des liquides ioniques (voir encadré) à température ambiante est un excellent cas d'étude pour analyser l'état actuel de la thermodynamique moléculaire.

Les liquides ioniques auraient pu rester des curiosités de laboratoire, mais leurs propriétés physiques et chimiques sont très intéressantes pour un grand nombre d'applications, procédés de catalyse, séparation ou pour des dispositifs électrochimiques, etc. Si on veut passer de l'échelle du laboratoire à celle du procédé industriel, il faut franchir toutes les étapes de *scale-up*, et pour cela avoir une très bonne connaissance des propriétés thermodynamiques et de transport de ces nouveaux fluides. Certaines de ces propriétés (stabilité, chaleurs de réaction, constantes d'équilibre, solubilité, viscosité) sont importantes à l'échelle du laboratoire, aussi bien pour les étapes de réaction que de séparation, mais dans la plupart des cas, il suffit de les connaître approximativement. Par contre, pour concevoir ou optimiser un procédé à l'échelle industrielle, il est nécessaire de caractériser précisément un grand nombre de grandeurs. De plus, pour qu'il soit possible de concevoir un liquide ionique aux propriétés optimales, il faut chercher à établir des relations structure/propriétés, ce qui requiert une compréhension au niveau de la physico-chimie, tout particulièrement de la thermodynamique moléculaire.

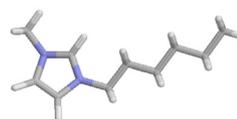
C'est ce besoin qui a conduit la communauté des chimistes étudiant les liquides ioniques à établir au début des années 2000 des contacts avec des groupes de physico-chimistes pour améliorer la compréhension des phénomènes de base, mais aussi pour obtenir les informations, expérimentales et par modélisation, nécessaires à l'utilisation de ces solvants et milieux réactionnels prometteurs.

Dans les domaines d'applications les plus importants de la thermodynamique moléculaire, comme les procédés dans des solvants organiques traditionnels, il existe une énorme quantité d'informations expérimentales. De son côté, la simulation moléculaire fournit une vision microscopique qui permet d'interpréter le comportement de certaines propriétés, et l'élaboration des modèles s'appuie sur ces bases de données. Par contre, les données expérimentales n'existaient simplement pas pour les liquides ioniques ! Dans ce champ d'étude, simulation et expérimentation avancent de pair et il y a un besoin énorme d'innovation.

Lorsque nous parlons de liquides ioniques, nous nous intéressons aux systèmes dans lesquels les ions restent largement les constituants majoritaires. En effet, lorsque les liquides ioniques sont dilués dans un solvant moléculaire, nous nous déplaçons vers le domaine des électrolytes ou des tensioactifs en solution selon le cas, car la structure moléculaire de certains liquides ioniques est très proche de celle de tensioactifs ioniques (une tête chargée avec une chaîne

Les liquides ioniques

Les liquides ioniques [a-b] sont des sels constitués de gros ions organiques qui ont un point de fusion en dessous de 100 °C. On connaît depuis longtemps des sels liquides à température ambiante, mais les composés de ce type, stables à l'air et à l'eau, sont plus récents. Ils sont formés d'ions volumineux, de forme asymétrique, flexibles, avec délocalisation de la charge électrostatique, ou une combinaison de ces facteurs. Ces caractéristiques contribuent à rendre la cristallisation difficile. Les structures chimiques les plus courantes pour les liquides ioniques sont les sels d'alkylimidazolium, composés de cations 1-héxyl-3-méthylimidazolium et d'anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (CF_3SO_2)₂N⁻.



$\text{C}_6\text{C}_1\text{im}^+$



tf_2N^-

Le cation contient une chaîne latérale alkyle assez longue, qui constitue une partie non polaire, et la charge positive est délocalisée sur le cycle aromatique imidazolium. L'anion voit sa charge négative distribuée sur les quatre atomes d'oxygène et sur l'azote central. Les deux ions ont une grande flexibilité conformationnelle. Ces deux ions combinés donnent un liquide avec un point de fusion inférieur à 0 °C.

Certains liquides ioniques sont très stables thermiquement et chimiquement, et ont aussi une large fenêtre électrochimique. En tant que sels, ils ne sont pas volatils (leur pression de vapeur est virtuellement nulle à des températures proches de l'ambiante). Il est possible de préparer des liquides ioniques en combinant des cations et anions de familles différentes et en modifiant des groupes fonctionnels dans leurs structures chimiques. On peut ainsi créer un nombre considérable de liquides ioniques avec des propriétés ajustables par toutes ces possibilités de variation structurelle. Les sels sont essentiellement insolubles dans des phases organiques peu polaires et certains liquides ioniques sont aussi hydrophobes. Ces propriétés ont conduit à considérer les liquides ioniques comme « désigner solvants », avec des propriétés ajustables en fonction des applications souhaitées. Ils offrent aussi des possibilités de recyclage au vu de leurs stabilité, non-volatilité et immiscibilité dans d'autres solvants.

En effet, les liquides ioniques peuvent être intéressants par leurs propriétés physiques (en tant que fluide optique, thermique ou hydraulique), physico-chimiques (en tant que solvant, absorbant, extractant, lubrifiant, électrolyte), ou même par une intervention directe dans les réactions chimiques (comme piègeur d'acide ou catalyseur). Le domaine de recherche des liquides ioniques est en grand essor depuis une décennie et plusieurs procédés industriels ont été mis au point, notamment le procédé BASIL™ de BASF. En France, Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, est un des pionniers des liquides ioniques, avec la mise au point à l'IFPEN d'un procédé de dimérisation des oléfines par catalyse biphasique employant des liquides ioniques.

[a] Welton T., Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2071.

[b] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2008**.

alkyle relativement longue, et un contre-ion de forme plus compacte).

Si les chaînes latérales sont trop longues, les composés auront tendance à former des mésophases et nous nous trouvons dans le domaine des cristaux liquides. Si à l'autre extrême, les chaînes latérales sont trop courtes, nous nous trouvons avec un sel organique dont la structure ressemblera beaucoup à un sel inorganique fondu à haute température. Dans ces deux cas extrêmes, les températures de fusion sont relativement élevées car ces composés parviennent assez

facilement à cristalliser et par conséquent ne répondent pas vraiment à la définition, arbitraire certes, de ce qu'est un liquide ionique (point de fusion sous 100 °C).

Les composés les plus intéressants sont ceux avec des chaînes non polaires de longueur intermédiaire. Leurs points de fusion sont normalement plus bas, car ces composés trouvent plus difficilement des structures cristallines énergétiquement stables. Il y aura alors un équilibre entre les forces de Coulomb et de van der Waals, et les composés auront donc des comportements plus nuancés et moins facilement catégorisables.

Simulation des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des fluides relativement visqueux et, en tant que sels fondus, fortement structurés en comparaison avec la plupart des liquides moléculaires. Les charges électrostatiques des ions imposent une structure caractéristique dictée par l'électroneutralité. Dans un liquide ionique, chaque ion est en première couche entouré d'ions de signe opposé, entre quatre et six, et ensuite de couches successives, de moins en moins ordonnées, d'ions de charge alternée. Ces effets d'ordre local imposé par les forces de Coulomb ont une portée plus importante que dans les liquides moléculaires en général.

Pour représenter de manière adéquate les liquides ioniques, les systèmes simulés (avec conditions périodiques) doivent contenir de 500 à 1 000 paires d'ions, donc 30 000 à 50 000 atomes. Les trajectoires (après équilibration) doivent atteindre de l'ordre de 1 ns pour le calcul de propriétés structurales et énergétiques, ou de l'ordre de 10 ns pour des grandeurs dynamiques. Les boîtes cubiques de simulation font jusqu'à 10 nm de côté. Les interactions électrostatiques, de longue portée, doivent être traitées de manière rigoureuse, ce qui requiert des techniques lourdes en temps de calcul (somme d'Ewald). Ce sont donc des systèmes trop gros pour les méthodes quantiques. Néanmoins, quelques travaux de dynamique moléculaire quantique sous conditions périodiques ont été menés, mais avec un petit nombre d'ions (entre 8 et 40 paires) et sur de courts intervalles de temps (jusqu'à 10 ps) [9]. Ces simulations quantiques sont utiles pour étudier certains effets très locaux, comme les liaisons hydrogène ou le transfert de protons dans des liquides ioniques protiques.

Énergie de cohésion

Une des questions importantes pour les liquides ioniques est leur énergie de cohésion. La pression de vapeur très faible des liquides ioniques rend difficiles certaines déterminations expérimentales, comme des mesures de pression de vapeur ou d'enthalpie de vaporisation, qui sont utilisées pour évaluer des propriétés de saturation de liquides moléculaires. Ces mesures requièrent aussi des sels très purs, au risque de mesurer la vaporisation des impuretés, mais ont été réalisées par quelques groupes [10]. L'énergie de cohésion est liée au volume libre ; c'est donc une grandeur importante pour comprendre les processus de solvatation, les propriétés mécaniques (compressibilité) et de transport.

Lorsque les liquides ioniques se vaporisent, ce sont des paires d'ions qui constituent la phase vapeur, du moins à des températures modérées. Ainsi, l'énergie de cohésion ne revient pas à séparer des ions individuels (ce processus correspondrait plutôt à l'énergie réticulaire du cristal). Un apport important de la simulation moléculaire dans la compréhension de la nature

de l'énergie de cohésion [11] a été de pouvoir décomposer l'enthalpie de vaporisation en une partie due aux interactions de Coulomb et une partie de van der Waals [12]. Ce découpage a révélé des surprises car on s'attendait à une prédominance de l'attraction électrostatique dans l'énergie de cohésion. Or, il y a un équilibre entre les termes de Coulomb et de van der Waals.

Les résultats obtenus sur une famille de liquides ioniques avec cations ayant des chaînes alkyle latérales de longueur variable ont révélé un comportement contre-intuitif. Il était raisonnable d'estimer qu'en augmentant la longueur des chaînes alkyle, et donc en diluant les charges électrostatiques dans le système, l'énergie de cohésion diminuerait. Or c'est le contraire : avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur le cation, la contribution van der Waals augmente et devient dominante, tandis que la contribution coulombienne reste sensiblement constante [12] (voir *tableau*). Ainsi, l'énergie de cohésion augmente avec la longueur de la chaîne alkyle à cause des termes de van der Waals.

Tableau - Énergies internes de vaporisation à 298 K calculées par simulation moléculaire [12] avec un champ de forces atomistique spécifique pour les liquides ioniques [13]. Les valeurs sont en accord avec l'expérimentation.

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}}U$	Coul	vdW
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	157	62	91
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	171	70	100
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	182	74	110
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Ntf}_2]$	198	69	120

Ce comportement illustre bien la sophistication et la subtilité de certains effets dans les liquides ioniques. La conséquence de la complexité de leurs structures et interactions est qu'il n'est pas facile de prédire leurs propriétés. Il est indispensable d'avoir une description fine et rigoureuse de leurs interactions sous peine d'arriver à des conclusions erronées.

Hétérogénéité structurale

Comme indiqué ci-dessus, la structure des phases liquides ioniques est régie par l'organisation des charges ioniques qui doivent respecter l'électroneutralité. De cette force résulte une structure bien caractéristique de tout sel fondu, illustrée dans la *figure 1* par les fonctions de distribution radiale entre centres de gravité des ions d'un liquide ionique. On voit à de courtes distances un premier pic correspondant à la présence de premiers voisins qui sont toujours des ions de charge opposée. Apparaissent ensuite des pics correspondant aux plus probables distances entre ions de même charge. Ces deux types de corrélation, entre contre-ions et co-ions, sont en opposition de phase. Avant tout autre argument, un liquide ionique doit obéir à cette structure forte qui lui est imposée par les interactions de Coulomb.

Les liquides ioniques contiennent non seulement des groupements chargés, mais aussi des groupements non polaires comme des chaînes alkyle qui peuvent atteindre des longueurs significatives. Les questions qui se posent alors sont : où se trouvent ces chaînes dans cette organisation des charges ? Et quels effets ont-elles sur la structure du liquide ionique ? Plusieurs informations expérimentales indirectes

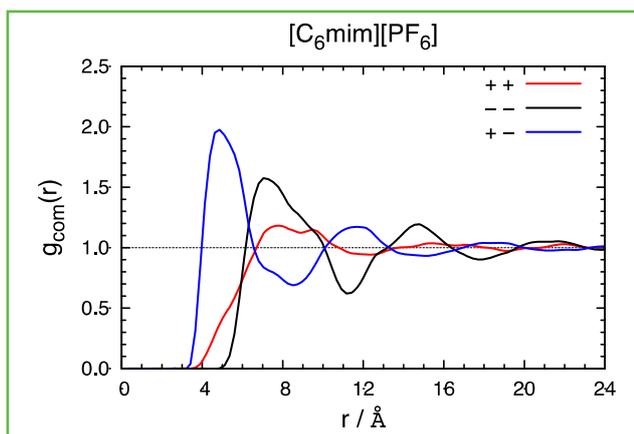


Figure 1 - Fonctions de distribution radiale entre ions d'un liquide ionique obtenues par dynamique moléculaire.

Ces fonctions traduisent la probabilité de trouver une paire d'ions à une certaine distance, par rapport à la densité moyenne du liquide. Vu que le liquide est désordonné à de longues distances, ces fonctions tendent vers l'unité. À courtes distances, des pics et creux indiquent des corrélations spatiales importantes.

semblaient indiquer que les liquides ioniques auraient une structure hétérogène à l'échelle microscopique. Par exemple, des phases stationnaires pour chromatographie constituées de liquides ioniques sont capables de séparer avec une bonne résolution aussi bien des composés polaires qu'apolaires (comme la série des n-alkanes) [14]. Ainsi, des molécules sondes ont révélé, par leur fluorescence, la présence d'environnements de solvation persistants, typiques de milieux auto-organisés [15].

Des configurations, obtenues par simulation moléculaire, de liquides ioniques contenant des chaînes alkyle de différentes longueurs montrent une ségrégation entre des régions non polaires formées par agrégation des chaînes alkyle, et des régions ioniques constituées par les têtes chargées des ions, comme illustré dans la figure 2. La structure observée est analogue à la microséparation de phases connue dans des copolymères diblocs constitués de groupements antagonistes.

Le facteur de structure d'une série de liquides ioniques avec des chaînes alkyle de longueurs différentes a été calculé à partir de trajectoires de dynamique moléculaire. Des pré-pics à courte distance réciproque indiquent la présence d'ordre à moyenne portée et permettent une estimation de la longueur caractéristique de ces hétérogénéités. Il s'avère qu'elles ont des dimensions de l'ordre du nanomètre, taille qui augmente avec la longueur des chaînes alkyle [16]. Donc, tout en respectant une structure de base de sel fondu, des

motifs structurels plus sophistiqués existent, en particulier une ségrégation entre des domaines dominés par des interactions électrostatiques et des domaines non polaires.

Ces découvertes, effectuées par simulation, ont été validées postérieurement par des travaux de diffusion des rayons X par l'équipe d'Alessandro Triolo (du CNR à Rome) qui démontrent des pré-pics évidents dans les facteurs de structure [17]. Qualitativement, il y a accord entre les mesures de rayons X et les calculs par simulation. Néanmoins, l'évolution de la taille des domaines n'est pas tout à fait bien reproduite par la simulation, probablement à cause d'effets de taille finie des systèmes simulés.

Une conséquence immédiate de cette ségrégation microscopique est que les liquides ioniques offrent différents environnements de solvation à des composés selon leur polarité [18] : des solutés non polaires sont solvatés dans les domaines constitués par les chaînes alkyle, tandis que des solutés polaires ou associés (pouvant établir des liaisons hydrogène) interagissent préférentiellement avec les régions chargées du solvant. Cette structure hétérogène détermine beaucoup d'autres propriétés des liquides ioniques, parmi lesquelles la miscibilité avec différents types de composés, le comportement dynamique, les grandeurs interfaciales, la stabilisation en solution ou en suspension d'objets de taille mésoscopique comme des nanoparticules ou des macromolécules.

Propriétés de transport

Un obstacle à une utilisation plus large des liquides ioniques dans des opérations unitaires en génie chimique est leur viscosité élevée. À température ambiante, la viscosité des liquides ioniques les plus courants se trouve comprise entre 20 et 600 mPa·s. La valeur exacte de cette viscosité a été difficile à mesurer car la présence d'impuretés, notamment d'un composé moléculaire, même en très faible quantité, peut avoir un effet très important sur la viscosité du mélange. L'effet de l'eau a été particulièrement étudié expérimentalement.

Le calcul de grandeur de transport comme la viscosité ou les coefficients de diffusion par simulation pose des problèmes particuliers, notamment lorsque les calculs sont effectués à partir de trajectoires d'équilibre. Il est difficile de vérifier si un vrai régime diffusif est atteint. Typiquement, une phase de mouvement balistique est observée aux courts intervalles de temps, suivie par une dynamique de cage pré-diffusive aux échelles de temps moyennes, et finalement le régime diffusif s'installe si le temps de simulation est suffisamment long. Il est donc très délicat d'obtenir une évaluation fiable des coefficients de diffusion et de la viscosité par simulation. Une étude par dynamique moléculaire hors équilibre

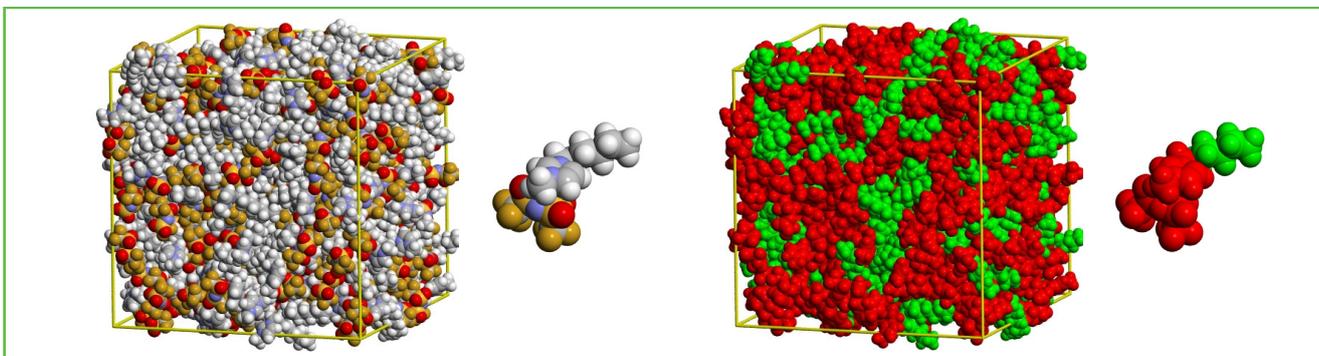


Figure 2 - Hétérogénéité structurale du liquide ionique $[C_6C_1im][tf_2N]$ illustrée visuellement à partir d'une configuration obtenue par simulation moléculaire, en coloriant en rouge les atomes considérés chargés (l'anneau imidazolium du cation et l'anion) et en vert les atomes considérés non polaires (ceux de la chaîne alkyle du cation suffisamment éloignés de la zone positive).

menée par le groupe d'Edward Maginn (Université de Notre Dame, États-Unis) s'est focalisée sur le comportement de la viscosité de mélanges avec l'eau, démontrant une dépendance « normale » avec la composition [11]. L'effet apparemment très prononcé d'abaissement de la viscosité dû à l'ajout d'un composé moléculaire est simplement ce qui doit être attendu par la grande différence de viscosité des deux fluides purs.

Solvation et stabilisation de nanoparticules

Une des utilisations des liquides ioniques comme milieu réactionnel est la catalyse biphasique, selon laquelle un liquide ionique sert de solvant pour le catalyseur et constitue une phase qui, dans des conditions contrôlées, peut se mélanger ou se séparer d'une autre contenant les réactifs ou produits de réaction, ce qui facilite le recyclage. Sous l'effet de la température ou de l'ajout d'un co-solvant (CO_2 super-critique par exemple), un milieu réactionnel monophasique pourrait ainsi être obtenu pour faciliter les transports de matière et améliorer la cinétique.

Ce concept peut être poussé un peu plus loin si on veut utiliser des nanoparticules de métaux de transition comme catalyseur. De telles nanoparticules combinent des aspects de catalyse hétérogène (des surfaces métalliques avec différents types de site actif permettant d'atteindre certains types de sélectivité) et des caractéristiques de catalyse homogène (transport de matière typique d'un milieu fluide), avec en plus un énorme rapport surface/volume pour les atomes du catalyseur métallique. Ce qui est particulièrement intéressant est que des nanoparticules peuvent être produites directement dans le liquide ionique, par exemple à partir de précurseurs organométalliques, et elles sont spontanément stables dans le liquide ionique, sans aucun type de ligand de surface ou tensioactif. Mieux : il y a un lien entre la structure du liquide ionique et la taille des nanoparticules synthétisées *in situ* [19].

Lorsque des nanoparticules de ruthénium ont été produites dans des liquides ioniques ayant des chaînes alkyle de longueurs différentes, des tailles de nanoparticules bien définies et variant en fonction de la longueur de chaîne ont été obtenues (figure 3). Un lien a été établi entre les tailles caractéristiques des hétérogénéités structurales des liquides ioniques, calculées par simulation moléculaire, et la taille des nanoparticules [20]. Il est logique de penser que la ségrégation spatiale entre domaines ioniques et non polaires, de l'ordre du nanomètre, conditionne les processus de nucléation et croissance des nanoparticules qui ont également des tailles de l'ordre du nanomètre.

Les mécanismes de solvation et de stabilisation des nanoparticules restaient néanmoins mal compris. Nous sommes en présence d'un système colloïdal, avec des objets de taille mésoscopique en suspension dans un électrolyte très concentré. Il n'est pas évident que le mécanisme de stabilisation du colloïde soit de même nature que celui des colloïdes aqueux, expliqué par la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) qui se base sur la répulsion entre les atmosphères ioniques diffuses créées autour des particules.

Le traitement d'un système constitué de nanoparticules métalliques et d'ions par simulation moléculaire est un problème compliqué : si les interactions entre ions et atomes métalliques sont raisonnablement bien décrites par des modèles atomistiques, les interactions ion-métal sont beaucoup moins étudiées, et tout particulièrement pour des ions complexes comme c'est le cas ici. Il a donc fallu construire un modèle d'interaction « atome-à-atome » entre le liquide ionique et le métal, à partir de calculs quantiques avec une

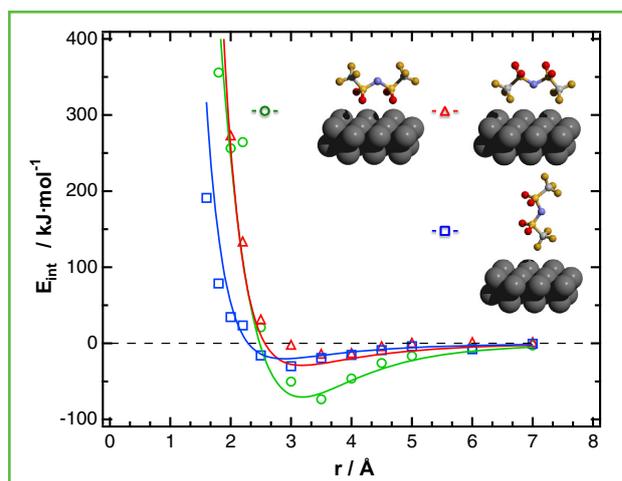


Figure 3 - Potentiel d'interaction entre un fragment de liquide ionique (ici l'anion bistriflamide) et un cluster d'atomes de ruthénium pour plusieurs distances et orientations, calculé par les approches de la chimie quantique. Ces informations servent de base à la construction d'un champ de forces pour modéliser des nanoparticules ou des surfaces métalliques en présence de liquides ioniques.

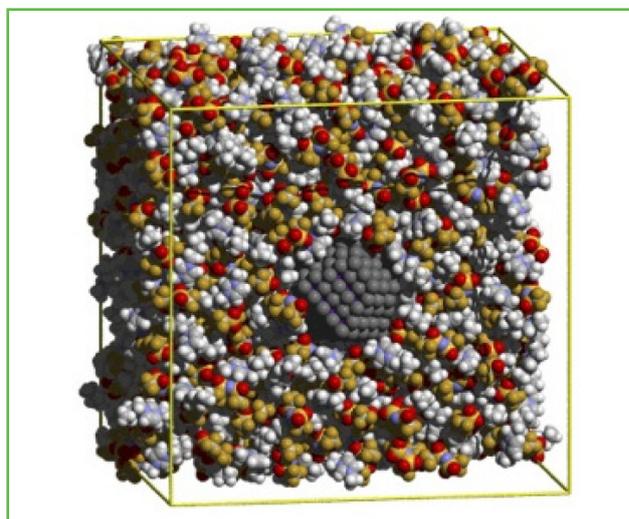


Figure 4 - Configuration extraite d'une simulation où une nanoparticule métallique de 1,2 nm de diamètre est solvatée par environ mille paires d'ions du liquide ionique $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{tf}_2\text{N}]$.

fonctionnelle de la densité décrivant les interactions non liées [21]. Les interactions entre un fluide ionique et un métal contiennent des termes de polarisation électrique non négligeables, car les ions polarisent les charges à la surface du métal qui est un conducteur.

La simulation d'une nanoparticule de 1,2 nm de diamètre, composée d'environ 300 atomes métalliques en solution dans environ mille paires d'ions, a permis d'analyser la structure de la couche interfaciale de liquide ionique et donc d'évaluer le degré de séparation entre ions au contact de la particule (figure 4). Il a été observé dans les simulations que les anions et les cations se trouvent en contact dans la première couche interfaciale. Lorsqu'on se déplace vers le liquide, la densité de charge oscille et montre que les atomes d'oxygène des anions sont les plus proches de la surface métallique, mais les oscillations de charge sont vite écrantées par le liquide ionique, et au-delà d'environ 6 Å, la charge moyenne dans le liquide est presque nulle. Les chaînes alkyle des cations se trouvent le plus souvent dirigées loin de la surface ; ceci veut

dire que la couche interfaciale de liquide ionique structurée autour de la nanoparticule est de l'ordre d'une paire d'ions. Le même type d'observation a été fait sur des surfaces macroscopiques, soit par spectroscopie [22], soit par microscopie de force atomique [23]. Ce résultat n'est pas compatible avec un mécanisme de stabilisation de type DLVO et, par conséquent, un effet de matrice dû aux hétérogénéités structurales du liquide ionique apparaît comme une hypothèse plus vraisemblable pour expliquer la stabilisation des nanoparticules.

Conclusions

Les exemples donnés ci-dessus illustrent comment la simulation moléculaire a permis d'avancer dans la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques. Ils concernent à la fois des grandeurs thermodynamiques (énergie de cohésion), des quantités structurales et de solvation, des coefficients de transport (viscosité) et l'étude de systèmes plus complexes contenant des interfaces et des objets de dimensions mésoscopiques.

Ce qui est remarquable est le rôle d'expérimentation *in silico* que la modélisation moléculaire a permis dans ce domaine des liquides ioniques, avec des échanges constants entre expérimentateurs et théoriciens. Les coefficients de diffusion, par exemple, sont des grandeurs qui ont permis de beaucoup améliorer les modèles de champs de forces pour les liquides ioniques. Nous touchons ici un point essentiel : la qualité d'un calcul ou d'une prévision par simulation moléculaire dépend totalement du modèle moléculaire utilisé. C'est une des maximes de l'informatique : « *garbage in, garbage out* ». Aujourd'hui, les algorithmes de simulation sont très développés et efficaces sur des architectures de calcul parallèles. La principale difficulté, comme l'avait déjà souligné John S. Rowlinson il y a des décennies, réside dans notre description imparfaite des interactions moléculaires.

Les progrès en chimie quantique contribuent actuellement à remédier à cette difficulté par des méthodes efficaces qui incluent la corrélation électronique, par exemple des développements en théorie de la fonctionnelle de la densité représentant les forces de dispersion, essentielles pour décrire les interactions moléculaires. Le couplage entre l'échelle des calculs de structure électronique et de simulation moléculaire est bien illustré par l'exemple de la solvation de nanoparticules dans les liquides ioniques, un système qui est pratiquement à la frontière de ce qui peut être simulé par des techniques gros grains.

N'est présentée ici qu'une petite partie des questions scientifiques intéressantes au cœur de la discipline. Le champ est vaste, avec par exemple les processus de nucléation, les fluides confinés, les échelles nanométriques, les systèmes qui associent réactivité chimique et interactions physiques ou encore les systèmes qui requièrent une description multi-échelles (macromolécules, états vitreux). La thermodynamique moléculaire restera une discipline à la fois théorique, basée sur la mécanique statistique, expérimentale, avec des techniques macroscopiques et microscopiques, et liée aux applications, en génie chimique, dans les sciences de l'environnement et du vivant, entre autres.

Bibliographie générale

- Rowlinson J.S., Swinton F.L., *Liquids and Liquid Mixtures*, 3^e éd., 1982, Butterworth Sci. Pub. : ouvrage qui combine thermodynamique expérimentale et statistique (J.S. Rowlinson est aussi l'auteur de *Molecular Theory of Capillarity* avec B. Widom (1982, Clarendon Press), texte plus théorique sur les interfaces liquides).
- Gubbins K.E., Reed T.M., *Applied Statistical Mechanics*, 1973, McGraw-Hill Companies, sur la modélisation moléculaire des propriétés

thermodynamiques et de transport de fluides, partant de la mécanique statistique mais visant les applications en génie chimique.

- Hansen J.-P., McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids*, 3^e éd., 2005, Academic Press, sur la compréhension de la thermodynamique, de la structure et des grandeurs dynamiques des fluides moléculaires et ioniques.
- Wakeham W.A., Rigby M., Smith E.B., Maitland G.C., *The Forces Between Molecules*, 1987, Oxford Science Publications : texte accessible sur la nature des forces intermoléculaires et leur influence dans les propriétés thermodynamiques et de transport.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R., de Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics for Fluid Phase Equilibria*, 3^e éd., 1998, Prentice Hall, sur les modèles basés sur la théorie moléculaire qui sont employés pour la description et la prévision des équilibres entre phases dans les solutions, les électrolytes ou les polymères.
- Debenedetti P.G., *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, 1996, Princeton University Press : un texte moderne sur les états métastables qui combine des aspects théoriques et expérimentaux, dans une vraie perspective de thermodynamique moléculaire.

Références

- [1] Prausnitz J.M., *Molecular thermodynamics for chemical process design*, *Science*, **1979**, 205, p. 759.
- [2] Martinho Simões J.A., Foreword, *J. Chem. Thermodyn.*, **1999**, 31, p. 1383.
- [3] Karton A., Daon S., Martin J.M.L., W4-11: A high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles W4 data, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 510, p. 165.
- [4] Pratt L.R., Chandler D., Theory of the hydrophobic effect, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, p. 3683.
- [5] Klamt A., Eckert F., COSMO-RS: a novel and efficient method for the *a priori* prediction of thermophysical data of liquids, *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 172, p. 43.
- [6] Sutton A.P., Chen J., Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Phil. Mag. Lett.*, **1990**, 61, p. 139.
- [7] Tersoff J., Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, p. 5566.
- [8] van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A., ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, p. 9396.
- [9] del Popolo M.G., Lynden-Bell R.M., Kohanoff J., *Ab initio* molecular dynamics simulation of a room temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 5895.
- [10] Esperança J.M.S.S., Canongia Lopes J.N., Tariq M., Santos L.M.N.B.F., Magee J.W., Rebelo L.P.N., Volatility of aprotic ionic liquids: A review, *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, p. 3.
- [11] Maginn E.J., Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, p. 1200.
- [12] Santos L.M.N.B.F.L., Lopes J.N.C.J., Coutinho J.A.P.J., Esperança J.M.S.S.J., Gomes L.R.L., Marrucho I.M.I. et al., Ionic liquids: first direct determination of their cohesive energy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 284.
- [13] Canongia Lopes J.N., Pádua A., CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, 131, p. 1129.
- [14] Anderson J.L., Armstrong D., High-stability ionic liquids: A new class of stationary phases for gas chromatography, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 4851.
- [15] Mandall P., Sarkar M., Samanta A., Excitation-wavelength-dependent fluorescence behavior of some dipolar molecules in room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, p. 9048.
- [16] Canongia Lopes J.N.A., Pádua A., Nanostructural organization in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, p. 3330.
- [17] Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E., Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, p. 4641.
- [18] Pádua A., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A., Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, p. 1087.
- [19] Scholten J.D., Leal B.C., Dupont J., Transition metal nanoparticle in ionic liquids, *ACS Catal.*, **2012**, 2, p. 184.
- [20] Gutel T., Santini C.C., Philippot K., Pádua A., Pelzer K., Chaudret B. et al., Organized 3D-alkyl imidazolium ionic liquids could be used to control the size of *in situ* generated ruthenium nanoparticles?, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, p. 3624.
- [21] Pensado A.S., Pádua A., Solvation and stabilization of metallic nanoparticles in ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 8683.
- [22] Baldelli S., Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, p. 421.
- [23] Hayes R., Warr G.G., Atkin R., At the interface: solvation and designing ionic liquids, *PCCP*, **2010**, 12, p. 1709.



Agílio A.H. Pádua

est professeur à l'Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand et membre senior de l'Institut Universitaire de France. Il effectue ses recherches à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand* où il anime l'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires. Il dirige le GdR du CNRS « Thermodynamique Moléculaire et des Procédés », et est éditeur du *Journal of Chemical Thermodynamics*.

* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6296 Université Blaise Pascal/CNRS, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière.
Courriel: agilio.padua@univ-bpclermont.fr